№ 9. Rok I.

PRZEGLĄD CHEMICZNO-TECHNICZNY.

CZASOPISMO

POŚWIĘCONE SPRAWOM PRZEMYSŁU CHEMICZNEGO I HANDLU PRZETWORAMI CHEMICZNEMI.

Wychodzi w Warszawie pod redakcją D-r. St. Weila, ze współudziałem D-r. A. J. Goldsobla i D-r. St. Tarczyńskiego.

Współczesny rozwój przemysłu mydlarskiego oraz otrzymywanie surowej gliceryny [1].

Produkcja mydła w Niemczech do połowy XIX wieku znajdowała się prawie wyłącznie w rękach pojedyńczych rzemieślników. Dopiero w ostatnich czasach powstały mniejsze lub większe fabryki, a dziś istnieje już cały szereg olbrzymich przedsiębiorstw o kolosalnej produkcji. Stopniowy upadek drobnego przemysłu dokładnie ilustrują dane statystyczne: podczas gdy w 1875 roku drobne zakłady przemysłowe, zatrudniające 5 lub mniej osób, stanowiły 92% ogólnej liczby fabryk, w 1907—już tylko 61%; przez ten trzydziestoletni okres czasu ilość małych przedsiębiorstw zredukowała się z 2840 do 1715. W 1895 roku liczono 15 fabryk o personelu, przewyższającym 50 pracowników, w 1907 ilość ich wzrasta do 49. Obecnie ogólna liczba zakładów przemysłowych w Niemczech, które zajmują się specjalnie otrzymywaniem mydła, wynosi 1440, z których 11 przypada na wielkie przedsiębiorstwa, 449 na większe lub średnie, 415 na małe fabryki. Resztę stanowią drobne zakłady rzemieślnicze, posługujące się dotąd prymitywnymi sposobami fabrykacji bez użycia maszyn. Otrzymywanie mydeł toaletowych obok innych pobocznych produktów fabrykacji zatrudnia około 145 fabryk. Ogólna produkcja przemysłu mydlarskiego w Niemczech wynosi przeszło 600000 ton, z których $^1/_{10}$ przypada na mydła toaletowe. [2]).

Pomimo dość wczesnego rozwoju wielkiego przemysłu długo się jeszcze utrzymywały nieracjonalne metody, praktykowane w drobnych przedsiębiorstwach, a nawet w fabrykach wprowadzenie nowych ulepszeń w dziedzinie metod chemicznych oraz w budowie maszyn napotykało znaczne trudności. Jeszcze przed 30 laty tylko niewielka ilość maszyn pracowała przy pomocy pary wodnej, używając ją nietylko do pędzenia maszyn, lecz i do gotowania mydeł. Zastosowanie kupnych ługów potasowego i sodowego nie wszędzie ma miejsce i dziś jeszcze można spotkać fabryki, które ług dla siebie wytwarzają same z weglanów alkalicznych i wapna. Największe trudności spotkało jednak wprowadzenie do fabryk mydła rozkładu tłuszczów na kwasy tłuszczowe i glicerynę. Zaledwie przed 20 laty poczęto stosować w przemyśle mydlarskim rozkład tłuszczów, używany już od kilkudziesięciu lat przy fabrykacji stearyn, zyskując w ten sposób korzyść podwójną z pewnej i wygodnej metody zmydlania ciał tłuszczowych oraz z otrzymywania gliceryny w względnie czystej postaci. Firma Fr. Telemann'a we Wrocławiu była jedną z pierwszych fabryk niemieckich, która rozkład około 1890 roku wprowadziła. Dziś jeszcze wielu fabrykantów opiera się temu usilnie na tej zasadzie, że wysalane z obojętnych tłuszczów mydła jakoby przewyższają co do swej wartości otrzymywane z kwasów tłuszczowych, choć nikt już obecnie nie pozwala coraz cenniejszej w handlu glicerynie spływać wraz z ługiem spodnim do kanałów, jak to przed kilkoma dziesiątkami lat wcale rzadkością nie było. W całym szeregu większych fabryk, w których metoda rozkładania tłuszczów dotąd nie znalazła zastosowania, poczyniono odpowiednie urządzenia dla wydobywania gliceryny z ługu spodniego, np. w fabryce Sunlight'a w Rheinau pod Mannheimem; inne mniejsze przedsiębiorstwa dostarczają materjał surowy specjalnym fabrykom gliceryny, których produkcja idzie przeważnie na zaspokojenie potrzeb fabryk materjałów wybuchowych.

Silniejsze dążenie w kierunku zaprowadzenia racjonalnych metod postępowania w przemyśle mydlarskim nastąpiło dopiero wówczas, gdy wskutek zmiany warunków ekonomicznych wiele fabryk zostało zagrożonych w swej egzystencji. Dwa czynniki były temu przyczyną. Pierwszym było ciągle trwające rozdrobnienie przemysłu, gdyż, choć bezwzględna ilość małych zakładów mydlarskich uległa znacznemu zmniejszeniu, to pozostało ich jednak zbyt wiele dla przeprowadzenia ścisłej centralizacji, jaka miała miejsce np. w przemyśle barwników lub przetworów nieorganicznych.

Drugim czynnikiem równie ujemnie działającym na rozwój przemysłu mydlarskiego był wzrost cen na materjały surowe. Od pewnego czasu eksport mydła z Niemiec został zredukowanym do minimum, gdyż wskutek nałożenia wysokich ceł na oleje i tłuszcze, oraz wynikającego ztąd podniesienia cen na mydło, konkurencja z angielskiemi, francuskiemi i włoskiemi fabrykatami stała się niemożliwą. Tylko wysokiej wartości mydła toaletowe, przy których cena tłuszczu wobec kosztów przygotowania i perfum małą rolę odgrywa, mogą być wywożone z Niemiec. W ostatnich czasach egzystencja przemysłu mydlarskiego została silnie zachwianą wobec braku materjałów surowych, idących w znacznej mierze na potrzeby fabryk margaryny oraz masła roślinnego. Oba te rodzaje przemysłu pochłaniają nietylko wszystkie lepsze gatunki łoju i oleju kokosowego, lecz i te wszystkie tłuszcze roślinnego lub zwierzęcego pochodzenia, które przez swoją barwę, konsystencję, zapach lub smak do przerobienia na produkty spożywcze mogą być zdatne.

Skutkiem tego braku materjałów surowych jest niebywała drożyzna wszelkich olejów i tłuszczów. Najważniejszy z nich olej palmowy osiągnął w 1910 roku ceny 80 marek za 100 *kg*, podczas gdy w 1903 otrzymać go można było za 45 marek. To samo dotyczy argentyńskiego łoju wołowego, za który w 1905 roku płacono 52 marki, a którego cena wynosiła w 1910 około 78 marek, oraz oleju lnianego, którego wartość wzrosła

---

[1]) Podług odczytu Dr. Fr. Goldschmidt'a, wypowiedzianego dnia 16/1 1912 na zebraniu Związku chemików niemieckich okręgu Dolnego i Środkowego Szląska.

[2]) Por. P. Krebitz. Seifensiederztg. 1911, str. 851.

od października 1909 do grudnia 1910 roku od 52 do 93 marek za 100 *kg*. Przyczyną tego podniesienia cen były w znacznym stopniu nieurodzaje.

W ostatnich czasach cały szereg nowych nieznanych dotychczas olejów egzotycznych znalazł zastosowanie przy fabrykacji mydeł. Dla przemysłu niemieckiego mają one wogóle małe znaczenie wobec nieregularnej i zbyt skąpej ich dostawy, za wyjątkiem oleju, otrzymywanego z pewnego gatunku bobu, zw. Soja, uprawianego w Mandżurji. Roczna produkcja tego kraju wynosi około 1,5 miljona ton bobu, mającego zastosowanie również jako produkt spożywczy. W końcu 1908 roku import bobu do Europy równał się prawie zeru; w 1909, gdy eksploatacja bogactw Mandżurji przeszła w ręce Japonji, wzrósł do 500000 ton. Ilość oleju, otrzymana z bobu przy jednorazowem sprasowaniu, wynosi 10—12%, przy ekstrakcji 15—18%. Ciepłe tłuszcze składają się z kwasów oleinowego i linolowego; w stałych, stanowiących około 11% ogólnej ilości tłuszczów, spotykamy prawie wyłącznie kwas palmitynowy, który nabiera coraz większego znaczenia w przemyśle mydlarskim, wypierając używany dotąd, a drogi olej lniany.

Rzecz prosta, że przy wzrastającym ciągle braku materjałów surowych poczęto robić próby w kierunku przerabiania takich materjałów, które dotąd za bezużyteczne uważano. [3]) W pierwszym rzędzie wymienić tu należy produkt, otrzymywany w fabrykach masła kokosowego przy rafinowaniu surowego oleju kokosowego. Proces neutralizacji, zachodzący przy rafinowaniu polega na związaniu wolnych kwasów tłuszczowych za pomocą alkaljów, wapna lub mangnezji. Powstałe w ten sposób mydła wapniowe czy magnezjowe, zawierające jeszcze poważną ilość obojętnych tłuszczów, rozkłada się rozcieńczonym kwasem siarkowym i otrzymuje produkt, znany w handlu pod nazwą: „odpadkowego oleju kokosowego", znacznie tańszy od oleju palmowego i świeżego kokosowego, lecz za to ustępujący im co do wartości i silnie zanieczyszczony.

Od dłuższego czasu spotykany w handlu „Soapstock", otrzymywany jako produkt odpadkowy przy rafinowaniu oleju, wytłaczanego z nasion bawełny, odznacza się silną zawartością wody i składa przeważnie z mydła sodowego. Soapstock jest ciemno zabarwiony, podobnie jak olej bawełniany i tworzy ciągnącą się maź od ciemno czerwonej do błękitno-fioletowej barwy. Ogólna zawartość w nim tłuszczów w postaci mydeł bądź glicerydów waha się od 40 do 65%. Obok niego spotykamy w handlu t. zw. „skoncentrowany Soapstock", bogatszy w kwasy tłuszczowe, a otrzymywany przez rozkład mydeł za pomocą kwasu siarkowego. Przy oznaczaniu czystego tłuszczu w Soapstocku należy zachować pewną ostrożność, gdyż zawiera on sporo substancji żywicznych, z których przy pomocy eteru wyekstrahować dadzą się czyste tłuszcze, bezwartościowych jednak przy fabrykacji mydeł. Produkty te składają się z polyoksykwasów tłuszczowych, które powstają przy utlenieniu nienasyconych kwasów tłuszczowych oleju bawełnianego i których mydła nie dają się wysalać. [4]) Metoda Stiepel'a [5]) oznaczania zawartości czystego tłuszczu w Soapstocku polega na łatwej estryfikacji czystych kwasów tłuszczowych w przeciwieństwie do tych, które uległy działaniu żywic. Na tej samej zasadzie oparty jest sposób Twitchell'a oddzielenia kalafonji od kwasów tłuszczowych. Esteryfikując surowe kwasy tłuszczowe i przemywając produkt reakcji ługiem dla oddalenia substancji żywicznych, otrzymuje się czyste kwasy tłuszczowe w formie ich estrów etylowych, cokolwiek zanieczyszczonych obecnością niezmienionych glicerydów. Metoda Stiepel'a dała najlepsze rezultaty przy otrzymywaniu mydeł ziarnistych.

W ostatnich czasach produkowanym jest w Ameryce w znacznych ilościach nowy rodzaj tłuszczu, t. zw. tłuszcz fekaljowy, otrzymywany ze szlamu, osadzonego w rurach kanalizacyjnych wielkich miast. Na to nowe źródło tłuszczu pierwszy zwrócił uwagę około 1890 r. Bechhold w Frankfurcie, który w wysuszonym szlamie znalazł zależnie od miejsca i pory roku od 3 do 27% tłuszczu, przeciętnie zatem 17%. Próby czynione przed 10 laty przez fabrykę maszyn Beck & Henkel w Kassel, gdzie ekstrahowano mokry szlam za pomocą benzolu, nie przyniosły żadnych konkretnych rezultatów. Natomiast ekstrakcja mokrego szlamu ma zdaje się wszelkie widoki powodzenia. Podług Bechhold'a i Voss'a [6]) eksploatacja kanałów miejskich jednego tylko Frankfurtu n. Menem przyniosłaby rocznie około 1,5 miljona *kg*, co przedstawiałoby wartość około pół miljona marek.

Oczywiście wyżej wymienione rodzaje tłuszczów znajdują zastosowanie w przemyśle mydlarskim dopiero po odpowiedniej przeróbce, częściowo dla zadośćuczynienia wymaganiom kupującej publiczności, przekładającej jasne mydła nad ciemno zabarwionemi pod pozorem ich wyższej jakoby wartości; częściowo z powodu przykrego niezmiernie zapachu, jaki cechuje np. wyżej wspomniany tłuszcz z fekalji, lub tłuszcz ekstrahowy z zepsutych i nadgniłych kości, a także cały szereg tranów oraz olejów rybich. Dotychczas jednak nie udało się jeszcze otrzymać bezwonnych gatunków tranu, pomimo licznych prac, przedsięwziętych dla rozwiązania tego problematu.

Niemiły zapach tranu nie jest spowodowany, jak sądzono dotąd, zanieczyszczeniami aminów, które dałyby się z łatwością usunąć za pomocą kwasu azotawego, lecz obecnością produktów utlenienia nienasyconych kwasów tłuszczowych o 4 wiązaniach podwójnych, t. zw. kwasów klupanodonowych $C_{18}H_{28}O_2$, których bliższe poznanie zawdzięczamy M. Tsujimoto. Ciała te, posiadające charakter aldehydów, jakkolwiek łatwo dają się usunąć, posiadają jednak tendencję do ciągłej regeneracji. T. zw. bezwonne trany dają mydła, które przy praniu nadają bieliźnie specyficzny, niezmiernie przykry rybi zapach. Kompletne pozbawienie tranu woni dałoby się uskutecznić przez nasycenie wszystkich 4 wiązań kwasu klupanodonowego wodorem, co daje się przeprowadzić na małą skalę przy użyciu katalizatorów. Sposób Willstätter'a polega na zastosowaniu czerni platynowej. Skita, a także Paal używają w tym celu koloidalnego palladu. Przy obu metodach ciekłe kwasy tłuszczowe redukowane są za pomocą wodoru. Podług sposobu Sabatier'a i Senderens'a redukcja pary kwasów tłuszczowych zachodzi przy użyciu niklu jako katalizatora. Urzeczywistnienie metod powyższych w technice zdaje się być zupełnie możliwem; stanowią one przedmiot patentu, uzyskanego przez zjednoczone zakłady chemiczne w Charlottenburgu. [7])

[3]) O materjałach surowych w przemyśle mydlarskim por. Ubbelohde i Goldschmidt, Handbuch der Ole u. Fette, t. III; (kwasy tłuszczowe. gliceryna, turecki olej czerwony i mydła, wyd. przez F Goldschmidt'a).

[4]) Por. Fahrion, Seifensiederztg 1910, str. 696.

[5]) Por. Ubbelohde i Goldschmidt. Handbuch der Ole u. Fette, t. III, str. 300.

[6]) Zeitschr. f. angew. Chemie 21, 1315 (1908).

[7]) Pat. niem. 236488.

Zapas pozostałych tłuszczów, o ile źródło swe ma nie w substancji tłuszczowej, a w zanieczyszczających ją ciałach, daje się łatwo usunąć przez rozkład tych ciał za pomocą zakwaszenia stężonym kwasem siarkowym i destylacji z przegrzaną parą wodną. Otrzymane w ten sposób kwasy tłuszczowe odznaczają się piękną jasną barwą i zupełnym brakiem zapachu. Destylacja kwasów tłuszczowych dotychczas jeszcze posiada nieznaczne zastosowanie w mydlarstwie, gdyż koszta mogłyby się opłacić jedynie przy wielkiej produkcji; wymaganiom tym, za wyjątkiem kilku firm, nie odpowiada większość fabryk mydła. Przytem operowanie łatwo palnymi materjałami w większości systemów destylacyjnych przedstawia dość znaczne niebezpieczeństwo pożaru, obciążając ponadto premję ubezpieczeniową. Zupełną prawie gwarancję od ognia daje jedynie system destylacji akcyjnej fabryki maszyn w Sangerhausen, przy którym ogrzewanie retorty odbywa się nie bezpośrednio, lecz za pomocą całego szeregu rur Frederking'a, przeprowadzonych po dnie i ścianach retorty, a zawierających gorącą wodę. System powyższy posiada i tę zaletę, że wszelkie lokalne przegrzania dna retorty przez płomień, powodujące często rozkład materjału, poddawanego destylacji, są przy nim wyłączone.

Przedmiotem wielkiego zainteresowania w mydlarstwie jest kwestja bielenia materjałów surowych, mającego zastąpić choć w części procesy destylacyjne. Wymienić tu należy prócz całego szeregu znanych oddawna metod bielenia za pomocą ługu, kwasu siarkowego, kwasu chromowego, nadmanganianu, chlorku wapniowego itp. i kilka nowych sposobów bielenia, z których jeden z najciekawszych polega na zastosowaniu własności bielących nadtlenków. Najbardziej może znanym jest Luzidol Zjednoczonych zakładów chemicznych w Charlottenburgu. Jest to nadtlenek benzoylu który rozpuszczony w olejach wywiera na nie w znakomitej większości przypadków działanie bielące, za wyjątkiem oleju lnianego i kilku innych nienasyconych olejów, przy których tlen daje reakcje poboczne z podwójnemi wiązaniami. Na wolne kwasy tłuszczowe Luzidol również nie wywiera żadnego działania. Problemat wybielenia tłuszczu kostnego, wymywanego za pomocą benzyny ze starych nawpół przegniłych kości, rozwiązanym został przez dr. Volland'a w Schiersteinie, który poleca zastosowanie nadtlenku baru. [8])

Bielenie tłuszczów zastąpić można zastosowaniem środków bielących już na zmydloną i znajdującą się w kotle masę. Doskonałe rezultaty osiągnięto przy użyciu alkalicznych roztworów nadsiarczanów, znanych w handlu pod ogólną nazwą „Palidolu", produkowanego przez zjednoczone zakłady chemiczne w Charlottenburgu.

Inna metoda bielenia mydła w kotle polega na zastosowaniu bezwodnego podsiarczynu sodu, t. zw. „Blankitu" badeńskiej fabryki aniliny i sody, przynosząc doskonałe rezultaty nawet przy użyciu bardzo małych ilości środka bielącego. Natomiast roztwór amoniakalny podsiarczynu, t. zw. „Bleichlauge S" zakładów farbiarskich w Höchst, nie znalazł rozpowszechnienia w mydlarstwie wobec silnego pochłaniania tlenu przez rozpuszczony podsiarczyn.

Największy przewrót w przemyśle mydlarskim wywołało wprowadzenie rozkładu tłuszczów, które dzięki rozpowszechnieniu metody Twitchell'a stało się dostępnem nawet dla mniejszych fabryk. Koszta instalacji opłacają się w dwójnasób wobec znacznego podniesienia cen na glicerynę w ostatnich latach. Kurs jej, który podług notowań giełdy paryskiej od czasu silnej zwyżki przed 30 laty wahał się przeciętnie około 100 franków za 100 *kg*, a nawet w 1906 roku spadł do 70 franków, uległ znacznej zmianie począwszy od 1907 roku. W grudniu 1910 roku płacono powyżej 200 franków za 100 *kg* gliceryny, a i obecnie ceny jej choć nieco niższe, utrzymały się przecie na dość wysokim poziomie. Popyt na glicerynę jest tak wielki, że nawet znaczna ilość powstałych w ostatnich 4 latach, metod rozkładania tłuszczów, nie doprowadziły do jej nadprodukcji na rynku światowym.

W przemyśle mydlarskim znane są 4 metody otrzymywania gliceryny: metoda rozkładu tłuszczów w autoklawach, sposób Twitchell'a, rozkład ciał tłuszczowych za pomocą fermentu, i sposób otrzymywania gliceryny Krebitz'a.

Najstarszą z tych metod jest sposób rozkładania ciał tłuszczowych w autoklawach, ogólnie stosowany w przemyśle stearynowym od 60 lat. Początkowo istniała tu wielka rozmaitość zarówno w skomplikowanej budowie aparatów oraz w sposobach poruszania i wprowadzania w cyrkulację cieczy, zawartej w autoklawach, jak i w wyborze środków chemicznych, powodujących rozkład. Prócz używanych dziś tlenków—wapna, magnezji i tlenku cynku próbowano stosować glinian sodowy, dwusiarczyn, amoniak itp., lub korzystano poprostu z działania bardzo wysokiego ciśnienia i względnie wysokiej temperatury. Obecnie mieszanie cieczy odbywa się za pomocą strumienia pary wodnej. Ciśnienie nie przekracza 5—6 atm., gdyż zbyt silne przegrzanie cieczy wpływa niekorzystnie na zabarwienie kwasów tłuszczowych. Dla rozłożenia tłuszczu używa się pospolicie tlenku cynku, który nadaje najjaśniejsze zabarwienie tłuszczom i względnie najłatwiej otrzymanym być może w stanie czystym. Magnezja i wapno po największej części zanieczyszczone są żelazem, co ujemnie wpływa na barwę kwasów tłuszczowych, wapno zaś przy wymywaniu kwasem siarkowym daje nierozpuszczalny osad gipsu, zatrzymujący bieg reakcji. Mechanizm procesu zmydlania w autoklawach wyjaśniony został dzięki pięknym i nadzwyczaj interesującym doświadczeniom Stiepel'a, który dowiódł, że czynnikiem rozkładającym tłuszcze jest wyłącznie para wodna, działanie zaś tlenków metalicznych ogranicza się do wytworzenia emulsji mydeł odpowiednich metali z wodą i ułatwienia przebiegu reakcji.

Otrzymanie emulsji ciał tłuszczowych z wodą było również celem doświadczeń Twitchell'a. Oddawna znanym był fakt, że t. zw. „sulfoolejowe kwasy", będące produktem reakcji stężonego kwasu siarkowego na kwasy olejowe (oksystearynowy ester kwasu siarkowego), posiadają zdolność tworzenia emulsji. Przy rozkładaniu tłuszczów skoncentrowanym kwasem siarkowym rozkład zachodzi głównie przy gotowaniu emulgowanej z wodą masy, przyczem proces rozkładu przyśpiesza działanie katalityczne wodorowych jonów kwasowych. Reakcja ta przebiega jednak tylko przy użyciu dość dużych ilości kwasu siarkowego, którego nadmiar obniża wartość tłuszczu, częściowo zwęglając go lub przetwarzając w smołę. Przy zastosowaniu zbyt małych ilości kwasu siarkowego rozkład nie zachodzi kompletnie, gdyż wytworzony kwas sulfoolejowy rozpada się szybko hydrolitycznie na kwas oksystearynowy i siarkowy. Zasługa Twitchell'a polega na odkryciu t. zw. „aromatycznego kwasu sulfotłuszczowego", usiarczonej mieszaniny kwasu olejowego i węglowodorów aromatycznych, której działanie nawet w małych ilościach (0,5 do 1%) przy 24—36-godzinnem gotowaniu tłuszczu powoduje jego calkowity rozkład. Reakcji tej towarzyszy obfite wytworzenie emulsji, przyczem katalityczne działanie kwasu sulfonowego jest równie silne jak kwasu solnego.

(dok. n.). *Z. S.*

[8]) Niem. pat. 222669.

Zarys analizy jakościowej środków apreterskich. (dok.)

Badanie gromady I — węglowodanów.

Po stwierdzeniu obecności lub nieobecności ciał białkowych roztwór osadu strąconego alkoholem dzielimy na kilka części i badamy w porządku następującym:

1. Na krochmal i dekstrynę za pomocą reakcji jodowej. Wodne roztwory jodu z jodkiem potasu dają z krochmalem i przedmiotami rozszczepienia jego cząsteczki następujące zabarwienia:

Krochmal — czysto niebieskie.
Amylodekstryna — fioletowe.
Erytrodekstryna—czerwone do czerwono-brunatnego.
Achroodekstryna — bezbarwne.
Maltoza — bezbarwne.

2. Wykrywanie dekstryny obok krochmalu za pomocą reakcji jodowej jest trudne, ponieważ niebieskie zabarwienie, jakie daje krochmal, maskuje czerwonawe zabarwienie, powodowane przez dekstrynę. Dlatego należy zastosować inne metody.

a) Roztwór osadu (A), otrzymanego po strąceniu alkoholem gromady I i II zadajemy stopniowo alkoholem ciągle mieszając dotąd, aż powstanie mocne zmętnienie cieczy, a następnie przesączamy. W tym wypadku zostaje strącony wszystek krochmal, dekstryna zaś, wskutek niezupełnego nasycenia mieszaniny alkoholem, częściowo ulega strąceniu, częściowo zaś zostaje w roztworze. Dlatego przesącz badamy dalej za pomocą roztworu jodu, który w obecności dekstryny powoduje czerwonawe zabarwienie.

b) Roztwór osadu A zadajemy alkoholem w takiej ilości, żeby wywołać lekkie zmętnienie mieszaniny. Przez ogrzanie zmętnienie to ginie; wówczas dodajemy nieco roztworu taniny i ciecz studzimy. Tanina strąci wszystek obecny krochmal w postaci drobnokłaczkowatego osadu, dekstryna zaś pozostaje w roztworze i po przesączeniu wykrywamy ją za pomocą reakcji jodowej.

3. Gumy i śluzy roślinne. Jeżeli w osadzie A obecny jest krochmal, należy takowy uprzednio usunąć. W tym celu roztwór zadajemy 30cm³ wyciągu słodowego (otrzymanego przez kilkogodzinne moczenie tłuczonego słodu (10%) w wodzie w miejscu ciepłem) i ogrzewamy najwyżej na 60° w ciągu pół godziny. O zupełnej przemianie krochmalu na dekstrynę względnie cukier przekonywamy się badając od czasu próbki roztworu za pomocą jodu. Kiedy już nie będzie występowało niebieskie zabarwienie roztwór należy zagotować i ostudzić.

Zimny roztwór zadaje się octem ołowianym w nadmiarze. Jeżeli otrzymamy tylko zmętnienie, badanie dalsze na obecność gum i śluzów będzie zbyteczne. W obecności tych ciał powstaje zawsze bardziej lub mniej obfity osad kłaczkowaty lub włóknisty. Osad zbieramy na dnie naczynia, zlewamy stojącą nad nim ciecz i wreszcie przenosimy go na sączek, a gdy ciecz obsiąknie, oblewamy go na tymże sączku kwasem octowym 50% w takiej ilości, ażeby cały osad był przykryty. Nierozpuszczalne w wodzie połączenia ołowiowe gum i śluzów rozkładają się pod wpływem kwasu octowego; utworzony octan ołowiu przechodzi przez sączek, a wraz z nim rozpuszcza się i przesącza także guma arabska. O ile obecna jest tylko guma arabska, przesączanie odbywa się łatwo i szybko, a na sączku nie zostaje nic.

Przesącz probujemy na gumę arabską jeszcze w następ. sposób: część przesączu zadajemy roztworem Fehlinga w takiej ilości, ażeby zjawiający się na razie osad uległ zupełnemu rozpuszczeniu i potem dodajemy jeszcze 10%-ego ługu sodowego w nadmiarze; gdy klarowną początkowo ciecz przeciągnąć kilka razy nad palnikiem—mętnieje ona i wydziela białe, śluzowate kłaki. Śluzy roślinne podobnego zjawiska nie dają.

Gdy jednakże obecna jest również guma tragankowa, na sączku pozostaje trudno i długo przesączająca się masa, mająca początkowo postać cieczy śluzowatej. Po zupełnem przesączeniu się kwasu, masa ta nabiera cech żelatynowatych i rozpuszcza się w wodzie dopiero po dłuższem gotowaniu, dając nieznaczny osad. Należy zaznaczyć, iż przytem nieznaczna część tragakanty przechodzi jednak do przesączu.

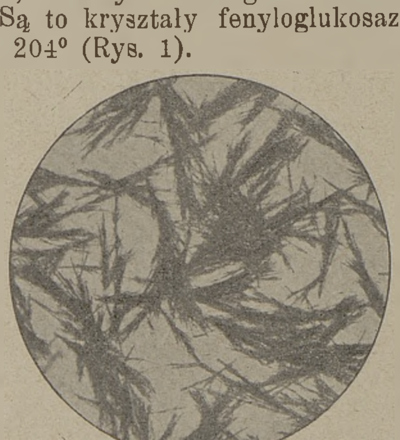
W obecności śluzów roślinnych, po oblaniu osadu na sączku kwasem octowym, pozostają nierozpuszczalne osady śluzowate lub galaretowate, podobne do osadów, jakie daje tragakanta. Przy pewnej wprawie można osady te nawzajem rozróżnić. Wreszcie osad pozostały na sączku badać można za pomocą reakcji poszczególnych gum i śluzów.

4. Wykrywanie norżyny. Rozcieńczone kwasy powodują osad tylko w preparatach norżyny i w obecności albuminy. Dla tego też w przetworach apreterskich kwaśnych norżyny poszukiwać niema potrzeby.

Jeżeli osad otrzymany po strąceniu alkoholem gromady I i II rozpuścić w wodzie i zadać kwasem—norżyna wypada w postaci kłaczkowatego osadu, który łatwo przy spalaniu odróżnić od białka.

Roztwory siarczanu miedzi i azotanu kobaltu strącają norżynę w postaci osadu galaretowatego.

5. Wykrywanie glukozy (syropu kartoflanego). Badać można wprost niezmieniony produkt analizowany przez ogrzewanie z odczynnikiem Fehlinga, który w obecności glukozy daje żółto-czerwony osad, albo z odczynnikiem Nylandera: osad czarny. Najściślejszą wszakże jest próba osazonowa Fischera: niewielką ilość badanego roztworu w probówce rozcieńczamy wodą i na 10cm³ dodajemy 5 kropel fenylohydrazyny oraz 10 kropel kwasu octowego, dobrze skłócamy i wstawiamy na godzinę we wrzącą łaźnię wodną. Po wyjęciu probówki z łaźni studzimy ją natychmiast w zimnej wodzie, poczem pipetką wyjmujemy utworzony osad na szkiełko i oglądamy przez lupę lub mikroskop w powiększeniu 30—50 razy. W obecności glukozy tworzy się żółty osad pięknych wiązek, złożonych z długich i cienkich igieł żółtej barwy. Są to kryształy fenyloglukosazonu o punkcie topnienia 204° (Rys. 1).



6. *Reakcje poszczególnych węglowodanów.*

a) *Alkohol* przy dokładnym nasyceniu strąca wszystkie węglowodany.

b) *Ocet ołowiany* strąca wszystkie węglowodany z wyjątkiem dekstryny i glukozy.

c) *Tanina* strąca: krochmal nawet w 0,005%-ym roztworze, śluz karagenowy, islandzki i siemienia lnianego tylko w roztworach bardziej stężonych, zwłaszcza po zadaniu kwasem solnym. Śluz salepowy strąca obficie. Strąca też ciała białkowe.

Nie strąca: dekstryny, gumy arabskiej, gumy tragankowej, glukozy, norżyny.

d) *Woda barowa* strąca: krochmal, gumę tragankową, śluz karagenowy, śluz salepowy, norżynowy. Nie strąca: dekstryny, gumy arabskiej, śluzu islandzkiego, śluzu lnianego, glukozy.

e) *Molibdenian amonu.* Z krochmalem i dekstryną nie reaguje.

Guma arabska. Na zimno—minimalne zmętnienie, przy ogrzewaniu wzmaga się ono i przybiera lekkie niebiesko-zielone zabarwienie. W obecności kwasu siarkowego oraz znaczniejszej ilości kwasu azotowego zabarwienie nie występuje. Kwasy winowy i octowy na zabarwienie nie wpływają.

Guma tragankowa. Na zimno nie reaguje; przy ogrzewaniu—lekkie zmętnienie, ginące od dodatku kwasu azotowego i siarkowego, octowego i winowego. Po pewnym czasie tworzy się subtelnie rozdzielony w cieczy osad, rozpuszczalny w kwasach.

Śluz karagenowy — nie reaguje.

Śluz lniany. Na zimno lekkie opalizujące zmętnienie, wzmagające się przy ogrzewaniu. Od kwasu azotowego zmętnienie zwiększa się i po pewnym czasie powstaje lekki osad, nierozpuszczalny w kwasach.

Norżyna. Powstaje biały żelatynowy osad, nierozpuszczalny w kwasach i po ogrzaniu nabierający cech włóknistych.

Glukoza. Na zimno nie reaguje; po dłuższem ogrzewaniu roztwór barwi się na zielono i nie mętnieje. W obecności kwasu siarkowego zabarwienie nie występuje.

f) *Odczynnik Nesslera*

Krochmal. Na zimno nie reaguje, przy ogrzewaniu—zmętnienie, ginące częściowo po dodaniu kwasu winowego, przyczem ciecz barwi się na kolor brudnozielony. Tworzy się niewielki żółto-zielony osad, niekiedy dopiero po dłuższym staniu cieczy. Osad ten nierozpuszcza się w kwasach.

Dekstryna. Na zimno nie reaguje. Przy ogrzewaniu tworzy się czerwony osad, szybko rozpuszczający się, lecz roztwór pozostaje mętny, żółto zabarwiony. Zmętnienie to nie ginie od kwasów. Po pewnym czasie tworzy się nieznaczny czarny osad. Kwasy szkodzą reakcji, jeżeli przeto pierwotny roztwór dekstryny zawiera wolne kwasy, odczynnik nie reaguje.

Guma arabska. Na zimmo lekkie żółte zabarwienie; na gorąco ciecz zwolna mętnieje, barwi się na kolor pomarańczowo oliwkowy i powstaje subtelnie rozdzielony czarny osad nierozpuszczalny w kwasie siarkowym i octowym, rozpuszczalny po dłuższym ogrzewaniu z kwasem azotowym, a częściowo rozpuszczalny też w kwasie winowym. W obecności H_2SO_4 lub kwasu winowego w pierwotnym roztworze gumy reakcja nie występuje.

Guma tragankowa. Na zimno występuje słabe żółte zabarwienie; na gorąco nieznaczny kłaczkowaty osad lub zmętnienie.

Śluz karagenowy. Na zimno kłaczkowaty osad, rozpuszczalny w kwasie siarkowym i winowym. Na gorąco powstaje zmętnienie i ciecz zabarwia się na żółto z wyraźną opalescencją. Kwas siarkowy oraz znaczna ilość winowego szkodzą reakcji.

Śluz lniany. Na zimno lekkie żółte zabarwienie; na gorąco tworzy się niewielki osad mięsnej barwy, który szybko ginie; lecz ciecz pozostaje mętna o zabarwieniu brudnem, żółto brunatnem. Po pewnym czasie powstaje nieznaczny subtelnie rozdzielony osad czarny.

Norżyna. Na zimno powstaje mocne, żółto-czerwone zabarwienie, na gorąco nieznaczne zmętnienie. Śluz wydziela się w postaci kłaczków.

Glukoza. Na zimno nie reaguje. Na gorąco tworzy się osad pomarańczowej barwy, czerniejący przy dalszem ogrzewaniu. Kwasy szkodzą reakcji.

Badanie gromady III — tłuszczów.

Po izolowaniu masy tłuszczowej z danego przetworu, w celu scharakteryzowania rodzaju obecnego w nim tłuszczu stosuje się ogólną metodykę badania tłuszczów, a więc oznaczenie stałych i zmiennych, fizycznych i chemicznych. Metodyka ta w ogólności nie służy do wykrywania ilości pewnego tłuszczu w mieszaninie lub też jakiejś jego części składowej; prowadzi ona jedynie do poznania pewnych własności chemicznych i fizycznych tłuszczu albo określa stosunek wzajemny poszczególnych jego składników, co pozwala na wysnucie wniosków co do rodzaju i pochodzenia oraz czystości danego tłuszczu. Wysnuwanie wniosków racjonalnych jest rzeczą trudną i wymagającą ogromnego doświadczenia.

Nie możemy tutaj zajmować miejsca opisem metod badania tłuszczów i poprzestaniemy jedynie na podaniu reakcji barwnych olejów i tłuszczów, gdyż te przydać się mogą przy badaniu jakościowem i nieraz dają możność wykrycia w prosty sposób jakiegoś tłuszczu.

Reakcje barwne olejów i tłuszczów. Reakcja Welmana. 1 g stopionego i przesączonego tłuszczu rozpuszcza się w 5cm³ chloroformu, dodaje się 2 cm³ kwasu fosforomolibdenowego (albo fosforomolibdenianu sodowego i kilka kropel kwasu azotowego) i silnie wstrząsa. W obecności olejów roślinnych występuje zabarwienie zielone, które po dodaniu amoniaku przechodzi w błękitne. Reakcja Welmana bywa stosowana zwykle przy badaniu tłuszczu wieprzowego. Należy jednak zwrócić uwagę, że łój i oleomargaryna dają reakcję zbliżoną. Najwybitniejsze zabarwienie występuje przy oleju bawełnianym, dalej przy sezamowym i arachinowym. Oleje nie dają reakcji po zagotowaniu lub po zadaniu środkami utleniającymi, naprz. kwasem azotowym, wodą utlenioną.

Reakcja Belliera. 5 g przetopionego i przesączonego tłuszczu traktuje się 5 cm³ kwasu azotowego (cięż. wł. 1,4) i 5 cm³ nasyconego roztworu rezorcyny w benzolu i wstrząsa mocno w probówce z korkiem doszlifowanym. Jeżeli obecne są oleje roślinne—występuje czerwone, fioletowe lub zielone zabarwienie, zaraz lub po 5 sekundach. Na późniejsze barwy nie należy zwracać uwagi. Zabarwienie różnych olejów przy reakcji tej wskazuje tablica następująca:

Olej:	*czysty*:	*z tłuszcz. zwierz.*:
makowy	indygowe, czerwono-fioletowe	niebieskie do fiolet.
lniany	niebieskie	niebieskie do fiolet.
bawełniany	fioletowe	czerwone, czerw.-fiol.
sezamowy	zielonkawo-niebiesk., ciemno-fioletowe	zielone, do zielonkawo-fiol.
kukurydz.	niebieskie, czerwone, czerwono-fioletowe	niebiesko-fiol. do różowego
rzepakow.	indygowe, błękitno-fiolet., zielonkaw., błękitno-fiolet.	fiolet. lub zielonkawe
oliwa	brudno-zielone	jasno-zielone
kokosowy	brudno-zielone	niebieskawe
arachin.	błękitne	różowe.

Reakcja Sergera. Odczynnik składa się z 10 *cm*³ stężonego kwasu siarkowego i 0,1 *g* sproszkowanego molibdenianu sodowego. Mieszaninę tę kłóci się przez 2 minuty w cylindrze ze szklanym korkiem i odstawia na 5 minut. Odczynnik nie może stać dłużej jak godzinę. Do tego odczynnika wlewa się roztworu 5 *cm*³ oleju w 10 *cm*³ eteru i mocno skłóca. Po pewnym czasie (1 minuta) ciecz rozdziela się na dwie warstwy, z których dolna ma barwę charakterystyczną, która trzyma się około 15 minut.

Olej:	*zabarwienie zaraz*:	*po 15 minutach*:
bawełniany	zielonkawo-niebieskie	ciemno-niebieskie
oliwa	szaro-zielone	szaro zielone ciemne
lniany	oliwkowe	ciemno-oliwkowe
makowy	zielonkawo-niebieskie	ciemno-zielone
arachinowy	szaro-zielone	niebieskie
rzepakowy	jasno-oliwkowe	oliwkowe
sezamowy	niebieskie	ciemno zielon.-niebieskie
migdałowy	blado-zielone	zielonk.-niebieskie
kokosowy	żółte	żółte
smalec	żółte	żółte
łój	białe	białe

Reakcja Baudoina: rozpuszczamy w probówce 0,1 *g* cukru w 10 *cm*³ kwasu solnego cięż. wł. 1,19, dodajemy 20 *cm*³ badanego oleju, energicznie skłócamy i odstawiamy na kilka minut. Po krótkim czasie oddziela się od oleju ciecz wodnista, która w obecności oleju sezamowego przybiera karminowe zabarwienie.

Reakcję wykonać można też w następ. sposób:

Do probówki wpuszczamy 0,1 cm³ 2%-go świeżego alkoholowego roztworu furfurolu, dodajemy 10 *cm*³ badanego oleju i 10 *cm*³ kwasu solnego o cięż. wł. 1,19 i mieszaninę energicznie skłócamy. Nawet w obecności 1% oleju sezamowego wodny roztwór zabarwia się wyraźnie na czerwono. W nieobecności tego oleju wodna warstwa pozostaje bezbarwną lub tylko nieznacznie się zażółca.

Olej sezamowy można poznać oraz wykryć w innych olejach za pomocą reakcji następującej: 2 cm³ oleju zadajemy 4—5 kroplami roztworu wody utlenionej w eterze, poczem dodajemy podwójną objętość kwasu azotowego (cięż. wł. 1,4), przez kilka minut mocno skłócamy i pozostawiamy w spokoju. Olej sezamowy przybiera barwę lazurowo-zieloną, podczas gdy inne oleje zachowują swą barwę pierwotną. Nadmiar eteru szkodzi reakcji.

Reakcja Bechi—na olej bawełniany. Odczynnik I: azotanu srebra 1,0 *g*, alkoholu 98% (na objętość) 200 *cm*³, eteru 40 *cm*³, kwasu azotowego 0,1 *g*.

Odczynnik II: alkoholu amylowego 100 *cm*³, oleju rzepakowego 15 *cm*³.

Reakcję wykonywa się w następ. sposób: 10 *cm*³ badanego oleju zadaje się w probówce 1 *cm*³ odczynnika I, potem 10 *cm*³ odczynnika II. Mieszaninę dzieli się na dwie części, z których jedna służy do porównania, drugą zaś umieszcza się na 15 minut we wrzącej łaźni wodnej. W obecności oleju bawełnianego próba ogrzewana zabarwia się na kolor czerwonawo-brunatny. Odczynniki służące do tej reakcji muszą być przygotowane z materjałów chemicznie czystych; olej rzepakowy powinien być otrzymany przez wytłaczanie na zimno i powinien być możliwie bezbarwny.

Reakcja Tortelli i Ruggeri. Kwasy tłuszczowe otrzymane z 5 *g* oleju rozpuszcza się w 10 *cm*³ 95%-go alkoholu, dodaje 1 *cm*³ 5%-go roztworu azotanu srebra i ogrzewa w wodzie do 70—80°. W obecności oleju bawełnianego azotan srebra ulega natychmiastowej redukcji, podczas gdy inne oleje pozostają niezmienione w ciągu dłuższego czasu.

Reakcja z kwasem azotowym, służąca do rozpoznania oleju bawełnianego. Gdy reakcja Halphena zawiodła, obecność oleju bawełnianego stwierdzoną być może za pomocą próby z kwasem azotowym. Kilka cm³ badanego oleju wykłóca się z równą ilością kwasu azotowego (ciężar wł. 1,375!) i pozostawia na pewien przeciąg czasu (nawet na 24 godziny). Olej bawełniany daje zabarwienie koloru kawowego, występujące wyraźnie jeszcze w obecności 10% tego oleju. W niektórych wypadkach reakcja nie występuje.

Reakcja Halphena charakterystyczna dla oleju bawełnianego.

1 do 3 *cm*³ oleju rozpuszczamy w równej objętości chemicznie czystego alkoholu amylowego; do tego roztworu dolewamy 1 do 3 cm³ siarczku węgla (CS_2), zawierającego w roztworze 1% kwiatu siarczanego. Probówkę z mieszaniną umieszczamy na pewien przeciąg czasu we wrzącej wodzie. Siarczek węgla ulotni się i w ciągu 5 do 15 minut olej bawełniany daje ciemno-czerwone zabarwienie cieczy.

Zabarwienie to jest niezmiernie charakterystycznem i pozwala wykryć domieszkę 5% oleju bawełnianego w innych olejach i tłuszczach. Jeżeli oleju bawełnianego jest bardzo mało, mieszaninę ogrzewać należy w wodzie 20—30 minut; wtedy wykryć można nawet 1% oleju bawełnianego. O ile czerwone zabarwienie nie wystąpi, można dolać jeszcze raz 1—3 cm³ roztworu siarki w CS_2 i ogrzewać ponownie. W ostatnich czasach polecono wykonywać reakcję w rurkach zatopionych.

Co jest przyczyną barwnej reakcji Halphena, dotychczas nie wiadomo. Wiadomo tylko, że oleje bawełniane ogrzane do 250°, a nawet przez czas dłuższy do 200° przestają dawać tę reakcję.

Reakcja Eisenschiml'a i Copthorne'a, służąca do wykrywania olejów rybich w olejach roślinnych:

gdy zadać roztwór badanego oleju w mieszaninie składającej się z równych ilości chloroformu, kwasu octowego lodowego i bromu, to zjawia się zmętnienie; w olejach roślinnych zmętnienie to ginie, gdy próbę ogrzewać we wrzącej wodzie; w obecności olejów rybich trwa ono dalej i opada na dno w postaci piaskowatego osadu. Za pomocą tej próby można wykryć dodatek 5—10% olejów rybich w olejach roślinnych.

Reakcja Vraven'a — do wykrywania tranu w olejach. 5 cm³ badanego oleju miesza się z 5 cm³ eteru, dodaje 25 cm³ alkoholu 92—98% i pozostawia na pewien czas w spokoju. Warstwę przezroczystą mieszaniny, zebraną na powierzchni, zlewa się do parowniczki porcelanowej i dodaje kroplami dymiącego kwasu azotowego. Każda kropla tego kwasu, w obecności tranu, wywołuje niebieskie zabarwienie, które szybko ginie. Reakcję wykonywać należy bardzo ostrożnie, gdyż mieszanina może wybuchnąć.

Reakcja Liebermanna—Storcha. Reakcja ta znakomicie nadaje się do wykrycia kwasów żywicznych. 1 — 2 *cm*³ badanego oleju rozpuszcza się przy lekkiem ogrzewaniu w bezwodniku kwasu octowego i po ostudzeniu dodaje jedną kroplę kwasu siarkowego c. wł. 1,53 (otrzymuje się przez zmieszanie 34,7 cm³ stężon. H_2SO_4 i 35,7 cm³ wody). W obecności kwasów żywicznych występuje piękne fioletowo czerwone zabarwienie, które szybko znika. Podobne zabarwienie daje też cholesteryna; jeżeli więc byłaby obecna, należałoby oddzielić ją przez zmydlenie kwasów żywicznych (cholesteryna się nie zmydla).

Reakcja Schultz'a służy do wykrycia oleju mineralnego w olejach roślinnych. Jako odczynnik służy

2—3% roztwór zwykłego technicznego (nie czystego!) kwasu pikrynowego w benzolu. Równe ilości oleju i odczynnika w obecności olejów mineralnych dają mieszaninę zabarwioną na kolor czerwony.

Reakcja Manea—na kwas olejowy (oleinę). Nieco drzewnika (waty) rozpuścić w stężonym kwasie siarkowym, dodać kilka kropel kwasu olejowego, zmącić i dodać kilka kropel wody. Zjawia się mocne czerwone zabarwienie, które od dalszego dodatku wody przechodzi w fioletowe. Włókna zwierzęce reakcji tej nie dają.

Wykrywanie gliceryny.

Jeżeli by w przetworze badanym obecne były tłuszcze lub mydła, to należy je uprzednio usunąć przez zagotowanie z kwasem solnym i wykłócenie z eterem. Również należy usunąć środki zagęszczające, jak krochmal i t. p., co uskuteczniamy przez strącenie nadmiarem alkoholu i przesączenie. Dopiero przesącz badamy na obecność gliceryny.

W tym celu wyparowujemy go na łaźni wodnej o ile możności dokładnie. O ile otrzymamy pozostałość zupełnie suchą, niema potrzeby szukać dalej gliceryny, gdyż może ona być obecna wówczas tylko, gdy pozostałość jest wilgotna i lepka, o ile badany przetwór nie zawiera syropu. W obecności glukozy badanie uskuteczniamy nieco inaczej.

Jeżeli glukozy niema, pozostałość dobrze mieszamy z 8—10-krotną ilością utartego kwaśnego siarczanu potasowego, starając się otrzymać krupkowatą mazistą masę, którą przenosimy do suchej próbówki. Następnie próbówkę ogrzewamy nad palnikiem dotąd, ażeby z masy wydzielały się widoczne gazy, które przez rurkę puszczamy na szkiełko, zwilżone kroplą czystego roztworu paranitrophenylohydrazyny. Wydzielająca się w obecności gliceryny para akroleiny powoduje zmętnienie klarownej początkowo kropli przy wydzielaniu się żółtawych kłaczków. Nie należy zbyt wcześnie przerywać przebiegu reakcji, a następnie zmętniałą kroplę rozpatrzyć przy powiększeniu 200—300. Jeżeli gliceryna była obecna, widzimy bardzo charakterystyczne kryształki igiełkowate (rys. 2), niekiedy ułożone w gwiazdki, niekiedy rozrzuzone pojedyńczo. Dla wprawy należy wykonać próbę z kropelką czystej gliceryny.

W obecności glukozy próbę wykonywa się, jak następuje: pozostałość po wyparowaniu ucieramy z 6—8 krotną ilością alkoholu 95% w tejże parownicy za pomocą tłuczka porcelanowego, poczem dodajemy równą objętość eteru. Mieszanina alkoholowo-eterowa wyciągnie z pozostałości tylko glicerynę. Przenosimy zawartość parownicy do kolby, wykłócamy i pozostawiamy w celu odstania się, potem zlewamy wyciąg eterowy, wyparowujemy go na łaźni wodnej i jeżeli otrzymamy lepką pozostałość, badamy takową na glicerynę sposobem już wskazanym. Badanie jest zbyteczne, gdy pozostałość jest suchą lub niema jej wcale.



W celu wykrycia gliceryny zastosować można również reakcję spotrzeżoną przez Voisenet'a [1]): zielone lub niebiesko-zielone zabarwienie, powstające przy zetknięciu się roztworu akroleiny z roztworem białka w obecności kwasu solnego, zawierającego azotyny.

5 cm^3 roztworu zawierającego akroleinę miesza się z 1 cm^3 roztworu białka i 18 cm^3 kwasu solnego zawierającego nieznaczną ilość azotynu sodu i ogrzewa w wodzie do 50°. W ten sposób wykryć można akroleinę w rozcieńczeniu 1 na miljon. Zabarwienie nie zmienia się w ciągu kilku dni. Środki utleniające i redukujące zmieniają barwę mieszaniny.

LITERATURA.

Massot, W. Anleitung zur qualitat. Appretur—und Schlichte—Analyse, 1911 r.
Heermann, Koloristische und Textilchemische Untersuchungen, 1903.
Schmidt, E., Chem. Ztg. 1912, 313. Beitrag zur Appreturanalyse.
Chemik polski, 1908, 1909, 1910 artykuły własne.
M. Dominikiewicz, Chemia przetworów przemysłu włókiennego, Łódź, 1912.

M. Dominikiewicz.

Patenty udzielone w Rosji na wynalazki chemiczne.

Podał Inż. Techn. Dr. A. J. Goldsobel.

Maj 1912.

№ **21602. Sposób cementowania przedmiotów żelaznych i stalowych**. Societá Anonima Italiana. Gio Anselmo Armstrong & Co. w Genui. 31.V.1912. (Ochr. św. № 43676).

Przedmiot patentu. Sposób cementowania przedmiotów żelaznych i stalowych, polegający na tem, że przez komorę, w której się odbywa cementowanie przedmiotów pogrążonych w węglu drzewnym w postaci ziarna, przepuszcza się przez cały czas pracy prąd kwasu węglowego. przyczem w celu wzmocnienia koncentracji węgla można do komory wprowadzać większe lub mniejsze ilości węglowodorów ciekłych lub gazowych, a w celu zmniejszenia koncentracji węgla w warstwie ulegają-

5) Compt. r. d. Acad. de Science 37, 350.
6) Dysertacja Göttingen, 1906.
7) Berl. Berichte 1907, 1348.

cej cementowaniu usuwa się część węgla z komory lub rozcieńcza doprowadzony kwas węglowy powietrzem.

№ 21610. Sposób oczyszczania terpentyny I. Schindelmeiser w Dorpacie. 31.V.1912. (Ochr. św. 44524).

Przedmiot patentu. Sposób oczyszczania terpentyny rosyjskiej, polskiej i finlandzkiej, polegający na ogrzewaniu jej z amoniakiem w autoklawach w temp. 150°—160° i destylację otrzymanego produktu prądem pary wodnej.

№ 21618. Sposób zabezpieczenia od gnicia podkładów kolejowych, słupów i t. p. przedmiotów z drzewa. I. Kożewnikow w Tomsku. 31.V.1912. (Ochr. św. 38579).

Przedmiot patentu. Sposób zabezpieczenia od gnicia podkładów kolejowych, słupów i t. p. przedmiotów z drzewa, polegający na pokrywaniu tychże powłoką metalową, ściśle przylegającą we wszystkich punktach ich powierzchni, prócz otworu nieznacznych wymiarów, i poddawanie tych przedmiotów działaniu pary wodnej w temperaturze 100—110°, poczem następuje hermetyczne zamknięcie wymienionego otworu.

№ 21636. Sposób wytwarzania nici, błonek i t. p. z amoniakalno-miedziowego roztworu celulozy. A. Hörnberg. 31.V.1912. (Ochr. św. 44618).

Przedmiot patentu. Sposób wytwarzania nici, błonek i t. p. z amoniakalno-miedziowego roztworu celulozy, polegający na tem, że do tego roztworu dodaje się aldehydu mrówkowego.

№ 21669. Sposób otrzymywania celulozy. A. Deiss i C. J. Fournier w Marsylji. 31.V.1912. (Ochr. św. № 40651).

Przedmiot patentu. 1) Sposób otrzymywania celulozy przez działanie fermentów a następnie alkaljów i pary wodnej na materjały drzewne, polegający na tem, że jako fermenty służą bakterje beztlenowe otrzymywane z trawy esparto lub alfa, nie wywołujące fermentacji gnilnej. 2) Działanie jednoczesne alkaljów i pary przegrzanej na produkt fermentacji materjałów drzewnych.

№ 21671. Sposób chwytania kurzu. A. Eppelsheim w Zerickau. 31.V.1912. (Ochr. św. 43462).

Przedmiot patentu. Sposób chwytania kurzu w przestrzeniach otwartych lub zamkniętych, polegający na pokrywaniu odnośnych powierzchni roztworem kleju roślinnego, otrzymywanego z krochmalu kartoflanego działaniem alkaljów lub soli np. chlorku wapnia lub magnu.

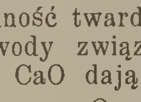
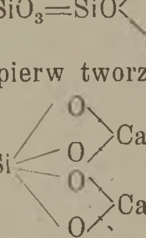
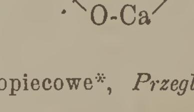
№ 21681. Sposób przygotowania roztworu amoniakalno-miedziowego, H. Bernstein w Filadelfji. 31.V.1912. (Ochr. św. 44343).

Przedmiot patentu. Sposób przygotowania roztworu amoniakalno-miedziowego, polegający na tem, że na miedź (w postaci taśmy, wiórów i t. p.) działa się w zwykłej temperaturze amoniakiem, w której rozpuszczono melasę, przyczem przepuszcza się przez mieszaninę powietrza lub inny gaz zawierający tlen.

№ 21682. Sposób otrzymywania rtęci z biednych rud. R. Szilard i A. Bergerat w Paryżu. 31.V 1912. (Ochr. św. 44049).

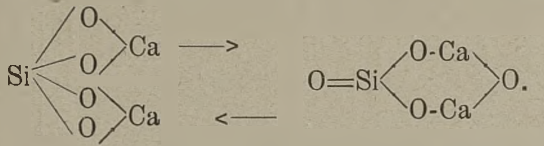
Przedmiot patentu. Sposób otrzymywania rtęci z biednych rud, polegający na mieszaniu rozdrobnionej rudy z środkiem ekstrahującym, składającym się z mieszaniny soli kuchennej i odpadków z fabrykacji sody leblankowskiej lub siarczku wapnia zmieszanego z wapnem. Masę pozostawia się przez dwie doby, poczem przepuszcza przez nią prąd ogrzanego powietrza, a otrzymany roztwór poddaje elektrolizie jak zwykle.

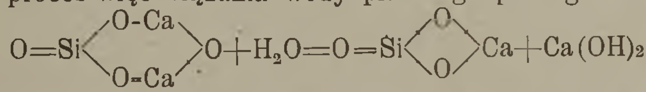
Zastosowanie żuzli welkopiecowych w technice.[1]

Najdonioślejsze zastosowanie, aczkolwiek dopiero w ostatnich czasach, zdobyły żuzle wielkopiecowe w technice zapraw hydraulicznych. Skład żuzli: głównie krzemionka, glinka i wapno naprowadza na analogję ich pod względem chemicznym do cementu portlandzkiego. Do tego przyłączył się fakt, obserwowany przez wielu praktyków, wiązania się mas żuzlowych, leżących dłuższy czas w hałdach. Stąd już prosty wniosek o możliwym zużytkowaniu żuzli wielkopiecowych do wyrobu cementu. Ale sprawa taka prosta w ogólnym zarysie, wymagała licznych studjów przygotowawczych, zanim przybrała bardziej realne kształty. Przedewszystkiem badania porównawcze wykazały mniejszą zawartość wapna w żuzlach, niż w cemencie portlandzkim, próbowano więc brak względny wapna usuwać przez dodatek odpowiedniej ilości jego, ale z niewielkim skutkiem. Na właściwe tory naprowadził Langen, stwierdzając, że żuzle szczególniej wtedy nabierają własności hydraulicznych, kiedy masę ognisto płynną wprowadzać do zimnej wody i w ten sposób raptownie oziębiać. Otrzymany w ten sposób z żuzli, bardzo silnie zasadowych, piasek, po zmieszaniu z wapnem daje zaprawę hydrauliczną. Wykrycie tego faktu posiadało pierwszorzędne znaczenie i stworzyło podstawę dla rozwoju nowej gałęzi przemysłu. Rozwinięciem teorji, uzasadniających hydrauliczność żuzli wielkopiecowych w pierwszym rzędzie zajął się Zulkowski, którego prace kontynuował Canaris. Podług Zulkowskiego rzecznikiem hydrauliczności jest metakrzemian wapnia. Ten badacz mniema, że o ile stosunek cząsteczkowy zasad do kwasów[2], jak on go nazywa, stopień nasycenia jest większy od 1,2 w stopionej masie krzemionki, glinki i wapna istnieją obok siebie krzemiany i gliniany wapnia, a nie glinokrzemiany; ostatnie powstają w obec nadmiaru glinki, kiedy stopień nasycenia spada niżej; 1-y przypadek zachodzi w silnie zasadowych żuzlach i cementach, drugi w zwyczajnym szkle butelkowym. Zulkowski przygotował odpowiednie związki, stapiając składniki w stosunku ich cząsteczek, i następnie badał ich zdolność twardnienia, zarabiając wodą i określając ilość wody związanej. Stopione cząsteczka SiO_2 i cząsteczka CaO dają metakrzemian wapnia: $SiO_2 + CaO = Ca\ SiO_3 =$ ; w razie podwójnej ilości wapnia, najpierw tworzy się ortokrzemian, $SiO_2 + 2CaO = Ca_2\ SiO_4 =$  Z podwyższeniem temperatury orto związek przechodzi w izomeron-dwuwapniowy metakrzemian o wzorze ; ten mo-

[1]) Dok. artykułu „Żuzle wielkopiecowe", *Przegl. chem.-techniczny*, Nr. 8, str. 169.

[2]) Glinka uważaną jest za kwas.

że istnieć tylko w wysokiej temperaturze, w razie spadku jej zamienia się znowu na orto połączenie; tak, że mamy równanie 

Jeżeli masę stopioną o wysokiej temperaturze raptownie ostudzić, metakrzemian pozbawiamy możności wolnego przegrupowania atomów i ten, jako taki, pozostaje w masie zastygłej, a właśnie obecności tego meta związku żużle wielkopiecowe mają zawdzięczać własności hydrauliczne, proces więc wiązania wody przebiega podług równania: 

albo $SiO_2+2CaO+H_2O=CaSiO_3+Ca(OH)_2$ Natomiast przy powolnym zastyganiu masy stopionej wytwarza się orto krzemian, któremu Zulkowski odmawia wszelkich własności hydraulicznych. Teorję Zulkowskiego rozwinął Canaris i ujął ostateczne wnioski z niej w następujących słowach: Silnie zasadowe żużle wielkopiecowe zawierają te same hydraulity, co i cement portlandzki przytym w jeszcze większej ilości. Skład obydwuch produktów jest zupełnie jednakowy, jedynie cement portlandzki posiada wyższą zawartość wolnego wapna. Zasadowe żużle wielkopiecowe, granulowane, jest to cement portlandzki, ubogi w wapno. Zgodnie z powyższym poglądem Canaris radził dodawać wapna do żużli, wprowadzając stopioną masę do wody wapiennej i w ten sposób wypełniał domniemany brak wapna. Późniejsze badania wykazały błędność drogi, po której zdążali Zulkowski i Canaris.

Banzian, Dittler, Herold dostarczyli materjału dowodowego przeciw teorji Zulkowskiego, zaś Passow wystąpił z nowym poglądem, gruntowanym na badaniach Törnebohina. Te badanie doprowadziły do wniosku, że klinkier z cementu portlandzkiego należy uważać za mieszaninę czterech krystalicznych minerałów: alitu, belitu, celitu i felitu i bezkształtnej szklistej substancji. W procesie wiązania i trwardnienia cementu najdonioślejsze znaczenie posiada alit, który przy zetknięciu z wodą rozkłada się łatwo. W parnych warunkach znaczną energję twardnienia może okazywać i substancja szklista, mianowicie, jeżeli sproszkowaną masę zarobić wodą gorącą, a osobliwie alkaliczną. Podobnież zachowują się szybko zastygłe szkliste żużle wielkopiecowe o charakterze wybitnie zasadowym. Passow zdolności twardnienia żużli doszukuje się w fąkcie powstawania przez szybkie ochładzanie szklistej masy z żużli wielkopiecowych. Ale w cemencie portlandzkim istnieje czynnik reakcji, minerał-alit, podczas gdy w żużlach dopiero trzeba go wytworzyć; taką pobudkę do reakcji twardnienia miał stanowić dodatek wapna lub alkalicznego roztworu. Najrozmaitsze próby wprowadzania wprost wapna do żużli chybiały, wreszcie Passow powziął myśl rozpylania stopionej masy za pomocą powietrza i studja własności, granulowanych powietrzem żużli wielkopiecowych, dały podstawę do nowej teorji twardnienia. Żużle, granulowane powietrzem, występują w dwuch modyfikacjach; skład chemiczny tych modyfikacji zwykle jednakowy lub bardzo mało odmienny, natomiast w wyglądzie i zachowaniu się ich zachodzi istotna różnica; kiedy żużle zastygają raptem w bardzo szybkim prądzie powietrza, wtedy przybierają postać szklistą, w przeciwnym razie, gdy prąd powietrza powolniejszy, zostają mniej lub więcej alkaliczne. Żadna z tych dwuch modyfikacji nie twardnieje sama, ale zmieszane razem w odpowienim stosunku dają cement bez dodatku wapna. Żużle szkliste pod mikroskopem wyglądają jak szkło przezroczyste z nieznacznemi wydzielinami krystalicznemi; w temp. 100° odszkliwiają się. Żużle odszkliwione mają wygląd pumeksu, pod mikroskopem wydają się mlecznemi, zmętniałemi i nie przezroczystemi, okazują drobne odrostki, skręcające płaszczyznę polaryzacji. Modyfikacja odszkliwiona reagnje z dwutlenkiem węgla z wydzieleniem ciepła, natomiast żużle szkliste zachowują się obojętnie. Stąd Passow wyprowadza wniosek, że pierwsza modyfikacja zawiera związki wapnia, zdolne do reagowania dalszego. Mamy w tym fakcie i wyjaśnianie zjawiska twardnienia obydwuch modyfikacji odpowiednio zmieszanych: związki wapnia w żużlach odszkliwionych dają roztwór alkaliczny modyfikacji szklistej.

Dla wyrobu cementu ważne są te dwie postaci żużli.

1. Żużle szkliste, otrzymywane przez granulację wodną i spuszczanie masy stopionej na płyty żelazne, silnie oziębiane; wreszcie przez rozpylanie powietrzem lub parą.

2. Żużle odszkliwione, wytwarzane przez traktowanie masy stopionej nieznaczną ilością wody lub powietrza, mniej silnie chłodzone, ale w każdym razie w tym stopniu, by nie nastąpił rozpad ich, wreszcie odmianę odszkliwioną otrzymać można ze szklistej przez ogrzewanie proste. Na tym zdobytym w szeregu studjów materjale Passow oparł swe metody fabrykacji cementu, zabezpieczone w patentach niemieckich № 128281 i 151228.

Kwestję wpływu składu chemicznego żużli na ich hydrauliczność poruszył Jesser. Podług niego w granicach SiO_2: $Al_2O_3=1:0,5$ do $1:0,3$ wytrzymałość nie zmienia się wobec zachowania stałej zawartości wapna, poniżej tej granicy spada szybko wraz ze zmniejszaniem się zawartości glinki. Passow żużle szkliste, które twardnieją dopiero po dodaniu wapna lub związków, odszczepiających je, dzieli na reagujące i obojętne. Pierwsze twardnieją szybko po dodaniu wapna lub roztworu alkalicznego w niewielkiej ilości, ostatnie przeciwnie wymagają znacznych ilości jednego i drugiego.

Zawartość zasad poniżej 50% czyni z żużli materjał mało przydatny do fabrykacji cementu. Obfitość krzemionki obok nieznacznych ilości glinki wpływa w pewnym stopniu ujemnie. Magnezja do 13% podnosi zdolność reagowania, podobnież i siarczek wapnia do 12%. Zawartość ostatniego do 12% wobec 5% magnezji nie wywołuje szkodliwych następstw.

Po omówieniu stanu badań, dążących do wvświetlenia procesu twardnienia i wiązania, a za tym w stopniu przydatności żużli wielkopiecowych na zaprawy hydrauliczne, przejdziemy do zwięzłego przedstawienia samej techniki przerobu żużli i przeglądu najważniejszych produktów jego a mianowicie: cementu wielkopiecowego, cementu żelaznego, portlandzkiego, żużlowego lub puzzolanowego. *J. Harabaszewski.*

(*Dokończenie nastąpi*).

Wwóz do Królestwa Polskiego i Cesarstwa Rosyjskiego przez granicę Europejską.

Nazwa przetworu	*W tysiącach pudów.*										*W tysiącach rubli.*									
	1902	*1903*	*1904*	*1905*	*1906*	*1907*	*1908*	*1909*	*1910*	*1911*	*1902*	*1903*	*1904*	*1905*	*1906*	*1907*	*1908*	*1909*	*1910*	*1911*
Jodki: potasu i sodu (przew. z Niemiec)	—	—	—	—	3,7	4,5	3,3	3,3	3,5	3,5	—	—	—	—	185	248	194	173	166	162
Bromki: potasu i sodu (przew. z Niemiec)	—	—	—	—	3,5	4,2	3,8	3,5	5,5	4,8	—	—	—	—	72	79	66	59	105	109
Wszelkie połączenia organiczne zawierające jod, za wyjątkiem tych, które się odnoszą do § 135 T. C. (przew. z Niemiec)	—	—	—	—	0,819	0,847	1.0	0,8	0,9	1,0	—	—	—	—	57	60	58	60	60	70
Morfina, kodeina, weratryna, atropina, kokaina i ich sole (przew. z Niemiec)	—	—	—	—	0,145	0,168	0,2	0,2	0,2	0,0	—	—	—	—	72,8	99	135	187	101	187
Kofeina, strychn. ich sole (przeważnie z Niemiec)	—	—	—	—	0,323	0,4	0.5	0,6	0,8	0,7	—	—	—	—	17	20	34	32	41	41
Chinina i jej sole (przew. z Niemiec)	1,6	1,6	1.195	0,879	2,964	3,272	2,7	3,3	4,2	4,1	151	142	141	115	309	333	212	223	218	268
Chloran sodu (prz. z Niemiec i Szwecji	—	—	—	—	11,4	33,1	44,8	49	57	4,6	—	—	—	—	77	245	358	387	470	333
Jod, brom, chlornik żelaza, chlorek baru, azotyn sodu, cukier ołowiany, octan sodu choćby topiony. (azotyn sodu z Anglji, reszta z Niemiec)	—	—	—	—	6,4	7,5	6,1	8,2	6,7	12	—	—	—	—	84	109	104	127	105	134
Naftalina oczyszcz. (przew. z Niem)	—	—	—	—	0,102	0,893	0,1	0,2	0,2	0,1	—	—	—	—	0,929	6,994	1,0	2,0	3,0	3,0
Spirytus drzewny i aceton (prz. z Niemiec)	—	—	—	—	4,6	6,5	8,7	10,0	8,5	9,4	—	—	—	—	40	58	97	85,0	70,0	61
Kwas karbol. krystal. i w postaci płynu jasnego, przezroczystego (przew. z Niemiec)	15,6	9,5	15,5	25,5	32	12,7	14	14	22	18	150	80	132	217,9	273	127,2	143	91	133	83
Chloran potasu (prz. z Niemiec, Francji i Anglji.)	50	40	22,5	38	59	84	138	110	143	143	284	239	93	207	342	429	709	593	763	766
Sole, preparaty złota, platyny i srebra (przew. z Niemiec)	0,3	0 3	0,3	0,325	0,4	0,4	0,4	0,5	0,7	0,9	146	178	176	147	144	121	111	169	194	175
Siarczan cynku, chlorek cynku (przew. z Niemiec)	5,4	10	4	5	5	6	23	33	22	16	30	43	17	21	24	25	88	143	91	81
Emetyk i sole antymonu: fluorowa, mleczna, szczawiowa i ich sole podwójne. (przew. z Niemiec i Holandji.)	—	—	—	—	0,558	1	1	0.6	0 8	1	—	—	—	—	5	14	16	8	10	12

NB. (0,0) oznacza liczbę mniejszą, niż 50.

(d. c. n.) *Z. Freyer.*

PRZEGLĄD LITERATURY TECHNICZNEJ.

Farbiarstwo, Drukarstwo i Bielnik.

Bielenie przędzy.

Zauważono, że wolny kwas stearynowy w zetknięciu z wełną i t. p. włóknami przędzalnianemi, posiada właściwość nader szybkiego bielenia włókien tych; metoda ta jest bardzo tania i prowadzi do otrzymania towaru białego, trwałego, który po wysuszeniu na białości nic nie traci; nie traci on również na białości i po dalszej obróbce.

Na skutek obserwacyi tej, Emilien Lasbordes z Boissézon, opatentował sposób bielenia przędzy, polegający na traktowaniu jej zawiesiną, zawierającą nadmiar wolnego kwasu stearynowego.

Kwas stearynowy powinien być możliwie zupełnie zemulgowany; emulsya, stosowana tutaj, powinna posiadać odczyn kwaśny. Wobec alkaljów działanie bielące jest o wiele mniejsze. *e.*

(Pat. niem. 247637, kl. 8 *i*; 27/3 1910; 3/6 1912.)

Czyszczenie tkanin lotnymi rozpuszczalnikami tłuszczu.

Fabryka mydła Stockhausen i Traiser w Crefeldzie opatentowała sposób czyszczenia tkanin lotnymi rozpuszczalnikami tłuszczu, naprzykład benzyną, ligroiną, naftą i t. p., polegający na myciu tkanin rozpuszczalnikami tymi z domieszką mieszaniny czterochlorku węgla lub jego homologonów z eterem octowym; czterochlorek węgla zamieniono na przetwór rozpuszczalny przy pomocy mydła lub sulfomydeł.

Tą drogą otrzymać możemy płyn o wysokiej wartości czyszczącej rozpuszczalny zarówno w benzynie jak i w wodzie; dodając nowy przetwór powyżej naszkicowany do kąpieli benzynowej możemy tkaninę wilgotną wprost czyścić benzyną. Mydła benzynowe znajdujące się w handlu rozpuszczają się w benzynie, nie rozpuszczają się wszakże w wodzie; nie umożliwiają więc one benzynie przesiąkania do wnętrza tkaniny wilgotnej. Wskutek tego, że nowy przetwór rozpuszcza się w wodzie, wyciąga on wodę z wnętrza tkaniny i umożliwia benzynie przesiąkanie we włókno. *e.*

(Pat. niem. 246606, kl. 8 *i*, 10/3 1910 r.; 4/5 1912 r.).

Sposób wywabiania indyga za pomocą azotanów.

Według patentu „D. R. P. 228694 kl. 8 n" otrzymuje się wywaby białe za pomocą azotanów, przepuszczając nadrukowaną tkaninę przez ciepły roztwór silnego kwasu. Ten sam efekt można otrzymać, jeżeli roztwór kwaśny zastąpi się przez gorące kwaśne pary, np. kw. octowego, mrówkowego, siarkowego i t. p. Np. na towarze, farbowanym indygiem, drukuje się: 200 g. azotanu ołowiu, rozpuszczonego w 1 k° zagęszczenia i przepuszcza przez pary kw. octowego. Wywabienie następuje w ciągu kilku sekund. Towar płucze się potem w słabo alkalicznej kąpieli. Otrzymane białe efekty są bez zarzutu, a włókno nie traci nic ze swej mocy. Działanie azotanów można wzmocnić przez dodanie połączeń żelazicyanowych, lub octanów, mrówczanów i t. p. *P. B.*

(Zgłoszenie patentowe 52072 przez M. Freibergera).

Przeciwdziałanie osłabianiu włókna podczas wywabiania chloranami.

Środki utleniające, używane do wywabiania wyfarbowań kadziowych osłabiają bardzo często tkaninę; szczególniej daje się to we znaki przy zastosowaniu chloranów, gdyż wysoka temperatura, potrzebna w czasie parowania, sprzyja wydzielaniu się chloru, który działa na włókno. Przypuszczenie, że przez preparowanie towaru np. sodą, dwusiarczynem, rodankiem da się złemu zapobiedz, okazało się błędnem. Natomiast napawanie towaru roztworem gumy lub gliceryny wpływa korzystnie na trwałość włókna dozwalając jednocześnie osiągnięcia czysto białych wywabów. *P. B.*

(Sposób Taglianiego-Leipziger Färber Zeitung 1912 str. 275).

Otrzymanie żółtych druków na włóknie

Nierozpuszczalne barwniki kadziowe z grupy żółci indygowej przemieniają się pod wpływem ogrzewania ługami w pochodne, których sole sodowe, lub amonowe rozpuszczają się w wodzie. Sole te można drukować w odpowiednim zagęszczeniu i ominąć w ten sposób użycie kosztownych hydrosiarczynów.

Np.

300 g. rozpuszczalnej żółci indygowej 10%
10 cm³ amoniaku 25% (lub 6 cm³ ługu 40° Bé)
190 „ wody
500 g. zagęszczenia krochmalo-tragantowego
1 k°

Drukować, suszyć, parować i prać. *P. B.*

(D. R. P. 248250, kl. 8 n, Gr. 1—Meister Lucius, Höchst).

Przemysł nafciany.

Destylacja nafty z parami wodnemi.

Destylację nafty z parami wodnemi dokonać możemy w ten sposób, że do nafty rozgrzanej powyżej 100° stale dodajemy po drobnej ilości wody; woda ta natychmiastowo zostaje zamienioną na parę i nie jest w stanie zebrać się na dnie naczynia. Każda kropla wody dodana do nafty, rozgrzanej naprz. na 200°, momentalnie rozpada się na drobne kropelki (zjawisko to przebiega niemal eksplozyjnie), które rzucane są przez naftę na wszystkie strony i szybko zamieniają się na parę. W ten sposób osiągamy bardzo subtelne zmieszanie nafty z parami wodnemi, i wytwarzamy znaczną powierzchnię styczną, wskutek czego para wodna ma możność nasycić się łatwo lotnemi częściami składowemi nafty. (pat. niem. 245545 kl. 23 *b*; 17/6 1911; 11/4 1912). *w.*

Powstawanie nafty.

W myśl teorji mineralnej, ugruntowanej przez Berthelota i rozwiniętej przez Mendelejewa, nafta tworzy się pod wpływem działania wody na węgliki żelaza pokładów kamiennych; następnie unosi się ona z głębin w warstwy pokładowe; teorja ta prowadzi więc do hypotezy emanacyjnej i stałości pokładów nafty w wielu miejscowościach. W ostatnich czasach organiczna hypoteza, reprezentowana głównie przez Englera, całkowicie usunęła z widowni hypotezę mineralną.

Nie mniej, w celu przekonania się, w jakim stopniu słuszne były obserwacje Hahna i Cloëza, na których oparła się hypoteza mineralna, poddał Ipatiew działaniu rozcieńczonego kwasu solnego manganowe żelazo lane, zawierające 5%*C*; białe żelazo lane, zawierające 4,5%*C*, i zwyczajne szare żelazo lane. Wydzielające się gazy zawierały oprócz H, znaczną ilość węglowodorów nasyconych, lecz mało olefinów; płynne produkty

nie zawierały zupełnie węglowodorów nasyconych, lecz wyłącznie węglowodory szeregu etylenowego. Dane te niezmiernie przemawiają na korzyść teorji mineralnej, lecz pomimo to Ipatiew oddaje pierwszeństwo teorji organicznej, a to głównie ze względów geologicznych.

(J. prakt. Chem. now. wyd. 84, 800).

Ten sam temat rozważa i Hirschi w *Petroleum* (7,62). Przytacza on niektóre, nieznane dotychczas źródła nafty, pozornie przemawiające na korzyść teorji mineralnej. Zdaje się wszakże, że teorji organicznej należy oddać pierwszeństwo; prawdopodobnie wulkany sprzyjały wytwarzaniu się węglowodorów z substancji organicznych. Gwałtownie wydzielające się gazy i opary ze środowisk wulkanicznych zatruły znaczne przestrzenie jezior i morza, i spowodowały zanik organizmów w wodach tych. Kwasy i sole, wydzielające się z wulkanów wywierały następnie swój wpływ konserwujący i chemiczny na substancje organiczne i sprzyjały wytwarzaniu się z nich węglowodorów. Zdaniem Hirschiego i bez tych czynników nafta tworzyćby się mogła, przypuszcza jednak, że czynnikom tym należy poświęcić nieco uwagi, tembardziej, że tłomaczą one znaczne skupienie się węglowodorów w pokładzie węglowym i trzeciorzędowym. *w.*

Przemysł barwnikowy.

Otrzymywanie nowego barwnika kadziowego.

Drogą działania tiofozgenu na β aminoantrachinon otrzymuje się produkt, nie zbadany bliżej dotychczas; produkt ten w każdym razie dwuantrachinoglotiomocznikiem nie jest. Nie jest to związek jednolity; zapomocą alkoholowego wodzianu potasowego możemy rozdzielić go na mniejszą część, rozpuszczalną w ługu takim, i na większą część w nim nierozpuszczalną. Produkt ten posiada tylko w bardzo słabym stopniu własności barwnika, i jako barwnik kadziowy własności nie posiada żadnej. W myśl patentu niemieckiego 246086, Kl. 22 *b*, (z dn. 23/2 1911; 24/4 1912), nagrzewając produkt ten po traktowaniu środkami zasadowemi, bądź nie rozcieńczając go, bądź po dodaniu środków rozcieńczających, otrzymujemy nowy, żywy pomarańczowo-czerwony barwnik kadziowy. *s*

Czerwień turecka.

Na wielką skalę dokonane badania nad częściami składowemi laku czerwieni tureckiej, wykazały, że w laku tym wzajemny stosunek kwasu tłuszczowego do glinki, wapna i alizaryny da się wyrazić w cyfrach 6 : 1 : 1 : 1; na podstawie obserwacji tej obliczyć możemy wzór dla laku tego następujący: $(CHOH.C_{16}H_{31}.CO_2)_6Al_2Ca(C_{14}H_6O_4)$. Każde dwie cząsteczki kwasu tłuszczowego drogą wydzielenia wody łączą się z sobą na wzór laktonów, z czem złączoną jest większa nierozpuszczalność ich soli. Dowiedzionem zostało wytwarzanie się bezwodników na podstawie tego, że wysokocząsteczkowe jednozasadowe kwasy tłuszczowe, pozbawione grup alkoholowych (a więc nie oksykwasy), jak nprz. stearynowy lub olejowy, nie dają żywych barw; barwa ich była tak matową, jak gdyby żaden kwas tłuszczowy nie wchodził tu w grę; działanie pary nie wpływało w tym przypadku również zupełnie na barwę i na odporność danego związku. Również i zastosowanie kwasu propiowego nie wywołało zadnego wpływu, zarówno przed, jak i po poddaniu działaniu pary, natomiast kwas mleczny wywoływał wyraźne polepszenia się barwy zarówno pod względem jaskrawości, jak i odporności po poddaniu tkaniny zabarwionej działaniu pary.

Przyczyną trwałości laku czerwieni tureckiej jest trudno rozpuszczalna sól podwójna glinowo-wapniowa, w której uboczne wartościowości atomów metalów również posiadają swe znaczenie.

Również i czerwienienie raków przy gotowaniu polega na wytwarzaniu się laku czerwieni tureckiej.

(Chem. Ztg. 36, 29). *s.*

Otrzymywanie alizaryny.

W myśl patentu niemieckiego 245987 (kl. 22 *b*, 1/1 1911 r., 22/4 1912 r.) otrzymać można alizarynę, stapiając antrachinon w obecności kwasów antrachinosulfonowych z ługami potasowców o stężeniu poniżej 50%; a mianowicie stop ten dokonywujemy wobec środków utleniających lub bez nich.

Metoda ta prowadzi do celu, nawet przy zastosowaniu bardzo rozcieńczonych ługów, i daje bardzo czystą alizarynę. Podczas całej manipulacyi wydziela się tylko nieznaczna ilość antrachinonu. *s.*

Otrzymywanie chlorowych barwników, pokrewnych z indygiem.

W myśl patentu niemieckiego 168683 można zamienić indygo na pochodne chlorowe, traktując je chlorkiem sulfurylowym; reakcya ta nie przebiega jednak ściśle.

Patent niemiecki 245794 (kl. 22 *c*; 3/3 1911; 15/4 1912 r.) omawia sposób otrzymywania chlorowych barwników, polegający na działaniu również chlorkiem sulfurylowym na barwniki, podobne do indyga, a otrzymane drogą kondensacyi cynnych α-pochodnych izatyny lub jej produktów podstawienia z α-naftolem. W odróżnieniu od indyga, chlorek sulfurylowy działa tu cokolwiek inaczej, albowiem nawet wobec nadmiaru chlorku tego jeden tylko atom umieszcza się w reszcie naftolowej, podczas gdy reszta izatynowa pozostaje nienaruszoną.

Barwniki tą drogą otrzymane dają na włóknie cenne fioletowe i niebieskie odcienie. *s.*

Przetwory organiczne.

Sposób fabrykacji eteru.

Fabryka chemiczna dawn. dr. H. Byk w Charlottenburgu zgłosiła patent na otrzymywanie eteru, polegający na tem, że bezpośrednio poddaje się reakcji z kwasem siarkowym pary alkoholu, otrzymane przez oddestylowanie zacieru, bez uprzedniego oddzielania zanieczyszczeń, wrzących w temperaturze niskiej.

Nie potrzeba więc, w myśl patentu tego, jak to dotychczas było w użyciu, najprzód otrzymywać alkohol czysty; oddzielenie alkoholu od wyżej wrzących domieszek i przekształcenie go na eter odbywa się tu w jednym procesie fabrykacyjnym, w wieży reakcyjnej.

Zanieczyszczenia o nizkim punkcie wrzenia, zawarte jeszcze w alkoholu, są to aldehyd octowy i krotonowy. Taki nieczysty alkohol daje bezpośrednio czysty eter. Wydajność eteru jest tu taką samą, jak i przy zastosowaniu oczyszczonego alkoholu. *e.*

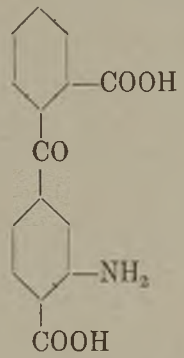
Kwasy sulfonowe szeregu naftaliny.

Pragnąc zastąpić grupę sulfonową wodorem poddajemy kwasy dwu, lub polysulfonowe szeregu naftaliny elektrolizie, przyczem katoda powinna być rtęciowa, lub ołowiana zamalgamowana. Dotychczas nie wiedziano o tem, że drogą bezpośredniej elektrolizy jesteśmy w stanie zamienić na wodór—grupy sulfonowe kwasów sul-

fonowych szeregu naftaliny. Metoda, powyżej opisana, może być zastosowana w technice. (Pat. niem. 248527. kl. 12,0; 3/2 1-11. 27/6 1912. *e.*

Otrzymywanie kwasów o-aminoantrachlnonokarbonowych.

Kwasy, podane w nagłówku otrzymać możemy, nagrzewając kwas o aminokarboksybenzoylo-o-benzoesowy, o wzorze



z środkami kondensującymi, jako to z kwasem siarkowym lub z kwasem chlorosulfonowym.

Interesującym szczegółem w reakcji tej jest fakt, że nie wydziela się tu kwas węglowy i nie wytwarzają się produkta uboczne. Jest to tem oryginalniejsze, że podstawione kwasy antranilowe na ogół skłonne są do wydzielania kwasu węglowego, przytem warunki reakcjj w danym przypadku z góry już sprzyjają tego rodzaju rozkładowi. (pat. niem. 248838, kl. 12*q*; 5/1 1911; 3/7 1912). *e.*

Przemysł chemiczno-farmaceutyczny.

Rozpuszczalne w wodzie związki srebra z albumozą.

Posiłkując się przy otrzymywaniu związków srebra z albumozą w miejsce zasad solami kwasów aminokarbonowych, otrzymujemy związki zupełnie nie drażniące. Roztwory związków tych nie są tak mocno zabarwione, jak roztwory innych związków srebra z białkiem i zawierać one mogą do 16% Ag.

W myśl brzmienia patentu związki te otrzymać można, działając solami kwasów aminokarbonowych na nierozpuszczalne w wodzie związki srebra z albumozą, lub traktując sole srebra kwasów aminokarbonowych albumozami; wreszcie otrzymać przetwory te można, działając solami kwasów aminokarbonowych na organiczne lub nieorganiczne związki srebra w obecności albumoz.

Zamiast kwasów aminokarbonowych można posiłkować się też pochodnemi kwasów tych, zawierającemi więcej niż jedną grupę aminową lub iminową, lub podstawioną grupę aminową lub iminową. W ten sposób otrzymane związki nie rozpuszczają się w zwykłych organicznych rozpuszszalnikach, rozpuszczają się w wodzie, nadając cieczy odczynu alkalicznego. Rozcieńczone kwasy strącają te związki srebra z roztworów, strąty te rozpuszczają się wszakże w nadmiarze kwasu.
(pat. niem. 249679 i 249764 kl. 12 *p*; 9/2 i 16/2 1911; 25/7 i 29/7 1912 r.

Mydła dezynfekujące z olejku terpentynowego.

Produkt otrzymany przez działanie kwasów na olejek terpentynowy składa się obok węglowodorów przeważnie z estrów bornylowego i fenchylowego. Borneol, wytwarzający się przy zmydlaniu estru bornylowego, jest ciałem stałem, topiącem się w temp. 203°. Gdybyśmy więc pragnęli otrzymać mydła dezynfekujące, zawierające w charakterze czynnika działającego borneol z estru bornylowego i mydła wobec nadmiaru alkaljów, borneol w takim przypadku by wykrystalizował; wskutek tego straciłby borneol możność działania dezynfekcyjnego, a mydło, w ten sposób otrzymane, pozbawione by było wartości. Sytuacja niespodziewanie zmienia się, jeżeli posiłkować się nie estrem bornylowym, lecz produktem działania kwasów na olejek terpentynowy. Posiłkując się zamiast estrem bornylowym—produktem działania kwasów na olejek terpentynowy, borneol nie wykrystalizowuje z mydła, jest w nim rozpuszczonym, i wskutek tego nie traci swej siły działania. Na podstawie tego spostrzeżenia zgłosił dr. Rülke patent, który chronić ma sposób otrzymywania mydeł dezynfekcyjnych, polegający na traktowaniu mydeł lub produktów wyjściowych do fabrykacji mydeł, wobec nadmiaru alkaljów,—produktami działania kwasów na olejek terpentynowy lub na temu podobne olejki, zawierające pinen; ewentualnie poprzednio olejki te pozbawić można całkowicie lub częściowo terpenów.

W ten sposób otrzymane mydło posiada przyjemny zapach, albowiem niemiły zapach alkoholu fenchylowego zostaje zobojętniony przyjemnym zapachem borneolu. *st.*
(zgłosz. pat. niem. 32596 kl. 23 *e.* 29/7 1912).

Estry hydrochininy.

Z pośród estrów hydrochininy znamy dotychczas tylko ester octowy, a mianowicie pod postacią trudno rozcierającej się, bezpostaciowej masy. Chemiczna fabryka Zimmera w Frankfurcie nad Menem opatentowała sposób otrzymywania owych estrów hydrochininy, polegający na tem, że na wzór esteryfikacji alkaloidów chinowych, esteryfikuje się hydrochininę kwasem węglowym lub organicznymi kwasami. Niektóre z tych estrów są ciałami krystalicznemi, pozbawionemi smaku, obdarzonemi cennemi własnościami leczniczemi. *st.*
(pat. niem. 250379 kl. 12 *p.*; 17/1; 1911; 28/8 1912).

Sole żelaza wyższych nienasyconych kwasów haloidkotłuszczowych.

Firma Hoffmann—La Roche w Bazylei opatentowała sposób otrzymywania soli żelaza wyższych nienasyconych kwasów haloidkotłuszczowych, polegający na strąceniu wodnym roztworem siarczanu żelazawego z roztworu soli potasowców wyższych nienasyconych kwasów haloidkotłuszczowych—osadu, i na przemyciu tego osadu. W ten sposób otrzymuje się zielone, syropowate osady, które po oczyszczeniu zamieniają się na syropy czerwonawo-brunatne. Wykazują one własności, swoiste normalnym solom żelazowym tych kwasów. Rozpuszczają się one z łatwością w eterze, czterochlorku węgla i benzolu, trudno rozpuszczają się w alkoholu. *st.*
(pat. niem. 249720 kl. 12 *o.*; 15/7 1911; 25/7 1912).

Metalurgja.

Wykorzystanie zapasów metalów.

W hutach żelaznych zatraca się znaczne ilości metalu. Podczas procesu Bessemera w Ameryce zatraca się przez oksydację przeszło 500000 t. żelaza na rok. Również niekorzystnem jest utlenianie się cennych pierwiastków, manganu i krzemu. Zasady chemji fizycznej, reguła faz i prawo działania mas tłomaczą nam, z czego te straty powstają; uniknąć ich wszakże w myśl tychże zasad nie możemy, dopóki wytwarzać będziemy ciepłik drogą spalania węgla. Do spalania węgla tlen jest niezbędnym, a działa on wespół z produktami spalania węgla utleniająco na obecne w stopie metale.

Sytuacja zmienia się zasadniczo, jeżeli nagrzewać będziemy metale nie przez spalanie węgla, lecz drogą na-

grzewania ich w piecu elektrycznym. W piecu elektrycznym jesteśmy w stanie zachować praktycznie wszystkie warunki, obliczone teoretycznie, sprzyjające właściwemu przebiegowi reakcji; temperaturę możemy w ten sposób dowolnie regulować i zależnie od okoliczności wytwarzać utleniającą lub redukującą atmosferę, któraby umożliwiła utlenianie się węgla, zawartego w surowcu, nie spalając równocześnie cennych metalów. W ten sposób, pomimo wyższych kosztów produkcji, stapianie w piecu elektrycznym staje się cenną ekonomiczną metodą; straty w zwykłych hutach żelaznych wynoszą do 18%, podczas gdy w piecach elektrycznych redukują się one zaledwie na 2½%.

Otrzymywanie wysokoprocentowej stali manganowej, zawierającej nieznaczną ilość węgla, stało się dopiero możliwem po zaprowadzeniu metody stapiania w piecach elektrycznych. *e.*

(J. Ind. Eng. chem. 3, 674).

PRZEGLĄD LITERATURY NAUKOWEJ.

Chemia teoretyczna i fizyczna.

Kręcąca się katoda. C. W. Bennet. (Journ. of Physical. Chem. 16, 287). B. opisuje sposób elektrolitycznego otrzymywania metalów czystych wobec katody, kręcącej się na około swej osi 6000 razy na minutę i wobec 300 Amp. W ten sposób otrzymuje się metale, specjalnie nadające się do badań ich własności fizykalnych. *o.*

Obliczanie cząstek promieni katodalnych. Erich Regener. (Le Radium 9, 159). Za pomocą rozpylacza otrzymujemy obłok małych kropelek oleju, zawieszonych w powietrzu, z których niektóre posiadają ładunek elektryczny. Obłok ten mija najprzód kondensator o wysokiem napięciu, w którym traci on ładunek swych cząstek naładowanych. Następnie obłok ten przenika po przez siatkę metalową do drugiej korony, o polu=0, do której przenikają β-cząsteczki, które zliczyć pragniemy. Tworzy się tu osad z jonów, powstałych na kroplach oleju od promieni β. Mgiełka przenika dalej, do właściwej komory obserwacyjnej, w której znowu pole elektryczne jest czynnem. Za pomocą specjalnego sposobu oddzielamy krople obojętne od naładowanych. Gdy więc promień β przeniknie do drugiej komory i wywołane przezeń jony udzielą mgiełce ładunku elektrycznego, to ładunki te rozpoznać będziemy mogli w komorze obserwacyjnej. Oddzielenie kropel neutralnych i naładowanych dokonujemy za pomocą przepuszczania przefiltrowanego prądu powietrza naprzeciw mgiełce naładowanej po przez naładowaną elektrodę w postaci wązkiej rurki, a mianowicie w ten sposób, że na końcu elektrody tworzy się warstwa, pozbawiona mgiełki; na końcu tym naładowane cząstki obłóczka przyciągane są przez działające tu pole elektryczne. Właściwa obserwacja jonów odbywa się za pomocą ultramikroskopu. *e.*

Chemia nieorganiczna.

Działanie rozwodnionych kwasów na wapno bielące. (Journ. chem. soc. London **101**. 444). Przy destylacji wapna bielącego i 30 cz. wody z taką ilością H_2SO_4, HCl lub HNO_3 ażeby wolny $Cu(OH)_2$ został zneutralizowany, przechodzi do destylatu HOCl i cokolwiek Cl_2. O ile zwiększymy ilość kwasu w celu rozłożenia podchlorynów—wówczas otrzymamy znacznie więcej Cl_2. Dalsze podwyższenie ilości kwasów zmniejsza ilość HOCl bardzo prędko aż dopóki wkrótce zacznie się wydzielać sam Cl_2. Przy kwasach octowym i fosforowym, które się zresztą zupełnie jednakowo zachowują spada ilość HOCl nie o wiele mniej niż 50%, nawet przy wielkim nadmiarze kwasu. Działanie CO_2 zależy od temperatury; w zwykłej temperaturze otrzymujemy tylko Cl_2, w zwiększającej się temp. występuje HOCl. Destylacja z kwasem bornym, niemal niezależnie od ilości kwasu, prowadzi do otrzymywania niemal czystego kwasu podchlorowego, który w ten sposób najlepiej otrzymywać. *Pał.*

Glinka, jako środek suszący. F. Johnson. (Journal Americ. Chem. Soc. 34, 911). Glinka, otrzymana z wodzianu drogą słabego nagrzewania, nadaje się znakomicie, jako środek suszący naprz. PH_3, HJ, lub HBr, w przypadkach, gdy P_2O_5 zawodzi. 1 *gr* Al_2O_3 wysusza w zupełności 10 litrów powietrza, nasyconego parą wodną w temperaturze 18°. $CuBr_2$, $ZnBr_2$ i $ZnCl_2$, zalecane jako środki osuszające przez Baxtera i Warrena, nie nadają się do tego celu tak dobrze, jak glinka. *st.*

Radioczynność Fe_2O_3 z Bùziás. E. Bernard. (Magyar Chemiat Folyóirat 15, 138). Zawierająca żelazo woda szczawy st. Antal w Bùziás pozostawia w rurach szlam, składający się głównie z Fe_2O_3; szlam ten w porównaniu z wodą jest dosyć mocno promieniotwórczy. Po 5-godzinnem nagrzewaniu na 100° radio-czynność wzrasta, mierzona w odstępach 10-dniowych z 21,5—41,9*v* Po rozpuszczeniu Fe_2O_3 w HCl i strąceniu żelaza amoniakiem promieniotwórczość wzrasta również. Fe_2O_3 źródła tego posiada podobną promieniotwórczość, jak rad i tor; w myśl pomiarów Bernarda posiada on inną emanację, niż rad, tor i aktyn. Rezultat badań przemawia za istnieniem promietwórczego ciała, odpowiadającego trzywartościowemu żelazu.

Metody otrzymywania potasowców przy pomocy węgliku wapnia i glinu. H. Specketer. (Nernst-Festschrift 424). Podczas gdy redukcja chlorków potasowców za pomocą węgliku wapnia nie daje dobrych wyników, reakcja przebiega zupełnie dobrze, gdy poddamy działaniu węgliku wapnia fluorki; tworzy się przytem potasowiec metaliczny w myśl następującego równania;

$$2\,KF + CaCl_2 \longrightarrow 2\,K + CaF_2 + 2\,C.$$

Reakcja rozpoczyna się w temperaturze 900°, K oddestylowuje i po uchwyceniu pod naftą jest zupełnie czysty. Zamiast fluorków można zastosować i siarczki, ponieważ i reakcja $Na_2S + CaC_2 \longrightarrow 2\,Na + CaS + 2C$ przebiega zupełnie dobrze. Również w celu otrzymania potasowców można poddać działaniu glinu stopione fluorki w myśl równania:

$$6\,NaF + Al \longrightarrow 3\,Na + AlNa_3F_6.$$

Stosując glin w proszku reakcja przebiega nawet eksplozyjnie. Wszystkie te reakcje wytłomaczyć się dadzą stałością CaF_2, CaS i kryolitu. *st.*

Nadtlenek toru. F. Calzolari. (Gazz. chim. ital. 42. II, 21). Woda utleniona strąca ilościowo z roztworów soli toru całkowitą ilość toru pod postacią uwodnionego nadtlenku toru o wzorze $Th_2O_7.xH_2O$.

Zdaniem Pisarzewskiego reakcja ta tłomaczy się w ten sposób, że woda utleniona najprzód lokuje się zamiast kwasu soli torowej:

$$Th(NO_3)_4 + 4H_2O_2 \longrightarrow Th(O.OH)_4 + HNO_3$$

Utworzony w ten sposób wodzian nadtlenku drogą przemywania do chwiii usunięcia całkowitej ilości kwasu azotowego, zostaje częściowo hydrolizowany, przyczem tworzą się związki $Th(O.OH)_3.OH$, $Th(O.OH)_2.(OH)_2$ i $Th(O.OH).(OH)_3$. Związek $Th_2O_7.xH_2O$, produkt ostateczny przemywania, poczytywać więc należy za równocząsteczkową mieszaninę związków $Th(OOH)_2.(OH)_2$ i $Th(OOH).(OH)_3$. Podług nowszych badań Calzolari'ego przypuszczenie to nie jest słuszne. W myśl badań jego osad, który powstaje pod wpływem wody utlenionej na $Th(NO_3)_4$ zawiera na dwa atomy Th—3 atomy czynnego O i dwie cząsteczki związanego HNO_3. Stosując $ThCl_4$, otrzymujemy osad, złożony z dwóch atomów Th, z 3 czynnego O i jednego atomu związanego HCl.

Stosując $Th(SO_4)_2$ otrzymujemy osad, zawierający 2 atomy Th i zależnie od okoliczności 2—3 atomów czynnego O i 2 atomy związanego H_2SO_4. Gdy doświadczenie przeprowadzono bez NH_4Cl to otrzymano mocno kwaśny roztwór zawierający koloidalny nadtlenek toru. Po dodaniu soli amonowej nadtlenek opada ilościowo. Czyste roztwory kolloidalnego nadtlenku otrzymujemy drogą dializy mieszaniny obojętnego roztworu $ThCl_4$ z nadmiarem H_2O_2.

Jest to przezroczysty, obojętny bezbarwny płyn, który zagęścić można na kąpieli wodnej bez obawy utworzenia się osadu. Minimalne ilości soli amonowej lub H_2SO_4 powodują koagulację. Osad ten zawiera na 2 atomy Th—3 atomy czynnego O. *st.*

Chemia analityczna.

Oznaczanie jodu w obecności innych haloidków organicznych części składowych. E. Kendall. (Journ. Americ. chem. Soc. 34, 894). Do 200—250 *cm*³ neutralnego, lub słabo alkalicznego roztworu, dodajemy 5 *cm*³ kwasu fosforowego (1 cz. 85%-ego kwasu + 1 cz. H_2O). Po dodaniu podchlorynu sodowego, mocno skłócamy; jod wydzielony z jodków utlenia się przez nadmiar podchlorynu na kwas jodowy. Na skutek dodania 10 *cm*³ bezbarwnego 5% fenolu, całkowita ilość wolnego chloru zostaje zaabsorbowana. Po dodaniu KJ wydziela utworzony kwas jodowy,—wolny jod, i drogą oznaczenia tej ilości wolnego jodu, oznaczyć możemy ilość jodu pierwotnie znajdującego się w badanym roztworze. O ile oznaczyć mamy jod w obecności bromków i jodków, to należy po dodaniu kwasu fosforowego dodać 10 *cm*³ benzolu. Brom wydzielamy przy pomocy podchlorynu i jod utleniamy na kwas jodowy. Po dodaniu nieznacznej ilości pumeksu, gotujemy do chwili póki całkowita ilość podbrominów i podchlorynów nie utworzy z benzolu bromobenzolu i chlorobenzolu i póki całkowita ilość wolnego bromu z roztworu się nie ulotni. Po dodaniu K_2J mianujemy J, wydzielony powstałym kwasem jodowym. Obecność chlorków nie wpływa na rezultat. W razie obecności organicznych części składowych substancje stapiamy z NaOH i na zakończenie w celu utlenienia węgla i nierozpuszczonych organicznych składników, nagrzewany jeszcze z KNO_3. Stop rozpuszczamy w 250 *cm*³ i filtrujemy o ile znajdują się tam pierwiastki w rodzaju Hg, Fe, Ag, lub Cu. Ponieważ alkaliczny roztwór zawiera NaJ, KNO_2 i KNO_3, to nie należy operować kwasami, ponieważ, tworzący się HJ odtleniałby kwas azotowy, przyczem tworzyłby się wolny jod. W tym przypadku manipulujemy dwusiarczynem, tworzący się wolny jod in statu nastendi odtleni się na HJ i nie tracimy nic przez utlenianie się wolnego jodu. Do roztworu dodajemy 2 *cm*³ 10%-go dwusiarczynu sodowego i po dodaniu kilku kropel chloroformu, mocno skłócamy. Następnie dodajemy 10 *cm*³ 50% go H_2SO_4. Dodanie chloroformu zapobiega utlenianiu się wolnego jodu. Jeżeli po dodauiu H_2SO_4 wytwarza się jeszcze wolny jod, to należy dodać dla redukcji jeszcze cokolwiek dwusiarczynu, jednakże baczyć należy, aby nie był dodany zbyt duży nadmiar tego dwusiarczynu. Kwas jodowodorowy utlenia się podchlorynem sodowym na kwas jodowy. Inne haloidki usuwamy przy pomocy fenolu. Roztwór słabo zaalkalizowany 3%-ym NaOH (wolnym od azotynu) zakwaszamy kwasem fosforowym (80%-ym) i dodajemy KJ. Powstający jod mianujemy w zwykły sposób. Substancje zawierające bardzo małą ilość jodu jak np. gruczoł tarczykowy oznaczamy w specjalny sposób. Stop dokouywujemy cokolwiek większemi ilościami NaOH, niż to opisane było poniżej. Po dodaniu KNO_3 stop powinien być przezroczysty i nie biały. Nadmiar azotanu i azotynu redukujemy kwasem galasowym. Do roztworu stopu dodajemy 1 *cm*³ dwusiarczynu i kilka *cm*³ chloroformu i następnie zakwaszamy 90% ym kwasem fosforowym. Dodajemy nadmiar 2—3 *cm*³ kwasu i cokolwiek bromu. Po zagotowaniu w ciągu 8 lub 10 minut dodajemy w celu usunięcia bromu—salicylanu sodowego. Oznaczenie jodu, utworzonego w kwasie jodowodorowym, dokonywuje się w sposób opisany powyżej. Metoda ta umożliwia wykrycie jodu w ilości 0,005*mg*. *s.*

Sposób szybkiego badania farb, zawierających, jako podstawę tlenek cynku. E. Kohn-Abrest. (Bull. d. Sciences pharmacol. 19, 333). Zanieczyszczenie technicznego tlenku cynkowego ołowiem ustalić możemy w sposób szybki, albowiem dla biegu analizy obojętnem jest, czy ołów znajduje się w tlenku cynkowym pod postacią tlenku, siarczanu lub węglanu, gdyż także i siarczan ołowiu rozpuszcza się w tych rozpuszczalnikach, w których rozpuszcza się tlenek i węglan, o ile ilość ołowiu, zawartego w badanym produkcie nie przekracza 7%. W celu szybkiego oznaczenia ołowiu w farbach cynkowych, zdrapujemy 0,35—0,40 *gr* (a najwyżej 0,50 *gr*) farby, nalewamy na nią w tygielku niklowym 1—2 *cm*³ 15%-go roztworu azotanu amonowego, masę tę spopielamy, popiół umieszczamy w eprouwetce pojemność 15 *cm*³, dodajemy 12 *cm*³ mieszaniny równych części wody amoniakalnej 22° Bé, 20%-go roztworu NH_4Cl i 20%-go roztworu węglanu amonowego, i przez kilka minut mocno skłócamy. Jeżeli podstawą badanej farby było czyste ZnO, to wszystko się rozpuszcza, podczas gdy w obecności ołowiu, barytu lub ZnS powstaje zmętnienie lub osad.

Farby roztartej bierzemy do analizy 0,3 *gr* i manipulujemy w sposób powyższy. Sproszkowanego tlenku do analizy bierzemy tylko 0,2 *gr*, nie spopielając go uprzednio z powyżej wspomnianym odczynnikiem.

Oznaczenie ołowiu w chemikaljach. G. Elsdon. (Pharmaceut Journ. 35, 143). Z roztworów soli ołowiu przy filtrowaniu przez bibułę zawsze część ołowiu pozostaje na filtrze. E. zaleca wskutek tego filtrować roztwory takie przez filtr o średnicy 11 *cm*; w przesączu oznaczamy ołów w zwykły sposób. Sączek przemywamy 5 razy 0,6%-ym kwasem octowym, do przesączu (razem zlane płyny po przemyciu) dodajemy 3 *cm*³ nasyconego roztworu wodnego H_2S, i porównujemy otrzymaną w ten sposób barwę z barwą roztworów typowych, siarkowanych w ten sam sposób. W ten sposób otrzymaną ilość Pb należy doliczyć do ilości Pb, otrzymanej z głównej porcji. *s.*

Chemia organiczna.

Oryginalne utlenienie związku azowego. E. Bamberger i O. Baudisch. (Ber. dtsch. Chem. Ges. 45, 2054). Utlenienie normalnego cjanku p.-chlorodwuazobenzolu za pomocą H_2O_2 w roztworze obojętnym zachodzi w sposób nieoczekiwany; nie powstaje żaden uchlorzony fenylonitroamin, lecz nitrozo-p. chlorofenylohydroksylamin, naturalnie w ilości niezbyt wielkiej, gdyż większa część diazocjanku zostaje zmydloną na amid kwasu p. chlorofenyloazokarbonowego, $Cl.C_6H_4 N_2CO.NH_2$. Gdy utlenimy normalny parachlorodwuazobenzolocjanek za pomocą H_2O_2 w roztworze alkalicznym, to powstają tylko ślady nitrofenylohydroksylaminy. Izo-p-chlorodwuazobenzolocianek w analogicznych warunkach za pomocą neutralnego H_2O_2 pozostaje niemal nienaruszonym. *st.*

Otrzymywanie chlorofilu. Vl. Staněk. (Ztsch. f. Zuckerind.-Böhmen, 36, 574). Poprzednio zrobione spostrzeżenie, dotyczące wyługowywania całkowitej ilości chlorofilu przez alkohol z roztartych liści, zużytkowano w celu szybkiego otrzymywania wyciągów chlorofilowych. Rozdrobnione liście mieszamy z nieznaczną ilością $CaCO_3$, skłócamy przez czas pewien z 5—10-okrotną ilością eteru, eter odfiltrowujemy, przemywamy osad i pozostałość w ten sam sposób traktujemy kilkakrotnie mniejszemi ilościami eteru, póki roztwor nie będzie spływał bezbarwny. Wyciągi eteryczne wysuszamy odwodnionym Na_2SO_4 i zagęszczamy w temperaturze zwykłej, przy pomocy pompki wodnej. W ten sposób otrzymany obojętny roztwór chlorofilu zawiera naturalnie jeszcze i inne substancje, rozpuszczalne w eterze, jako to tłuszcze, wosk, fylosterynę, lecytyny itp. Posiłkując się bogato wyposażonymi w wodę liśćmi młodemi, należy najprzód liście zabić za pomocą par eteru (w ciągu $^1/_4$—

1/2 godz.), i następnie przed rozdrobnieniem, należy większą część (do 70%) soku odprasować. Pozostałość po wyparowaniu traktujemy w powyższy sposób. Stosując, jak to dotychczas czyniono, do otrzymywania chlorofilu, alkohol etylowy i metylowy i skłócając następnie z benzolem lub benzyną, otrzymujemy produkt, zawierający większą ilość lecytyny lub innych w benzynie rozpuszczalnych fosfatydów, jak to ma miejsce przy zastosowaniu metody niniejszej. *st.*

Stosunek bilirubiny do barwnika krwi. O. Piloty i S. Thannhauser. (Liebigs Ann. 390, 191). Jest bardzo prawdopodobnem, choć eksperymentalnie jeszcze nie dowiedzionem, że barwniki żółciowe powstają w wątrobie bezpośrednio z barwnika krwi. Obserwacja Küstera, który skonstatował, że w ten sam sposób, jak i z barwnika krwi, otrzymać możemy kwas hematinowy z bilirubiny, upoważnia do twierdzenia, że pomiędzy obu barwnikami zachodzi ta łączność, iż do skonstruowania obu barwników zastosować należy pochodne pyrolowe. Badaniu Pilotyego i Thannhausera dowodzą, że w budowie bilirubiny i barwnika krwi zachodzi daleko idąca analogja i że bilirubina prawdopodobnie powstaje z częściowego rozkładu barwnika krwi i z ponownego połączenia się części składowych tego barwnika. *st.*

Działanie jodu na taninę i pepton. Carlo Casanova i Luigi Carcano. (Boll. Chim. Farm. 51, 289). Tanina pod wpływem HJO_3 rozpada się tylko częściowo (utleniając się). Większa część taniny daje związek złożony, zawierający około 20% jodu. Jod reaguje z wodą i taniną w podobny sposób, jak HJO_3 i tanina. Jodowych związków C. i C. wyosobnić się nie udało.

W wodnym roztworze reaguje HJO_3 z peptonem, rozkładając ostatni na proste związki alifatyczne. Oprócz tego tworzą się pochodne jodowe produktów rozkładu peptonu, wykazujące wszakże jeszcze reakcję biuretową. Działając jodem i wodą na pepton utlenienie tak daleko nie zachodzi, ponieważ jod zamieniony zostaje całkowicie na HJ. *st.*

Bezpośrednie otrzymywanie organicznych nadkwasów. J. D'Ans i W. Frey. (Ber. d. Deutsch. Chem. Gesel. 45, 1845). Woda utleniona reaguje bezpośrednio na kwasy organiczne, tworząc odpowiednie nadkwasy. Za katalizator służy stężony kwas siarkowy; również dobrze działa kwas azotowy; kwas fluorowodorowy i fosforowy działają słabiej; przyspieszająco na bieg reakcyi działają też sole KNO_3, $NaHSO_4$ i t. p. Reakcje przebiegu w myśl równania:

$$R.CO.OH + H_2O_2 \longrightarrow R.CO.O_2H + H_2O$$

przyczem wytwarza się równowaga pomiędzy poszczegolnemi czteroma cząsteczkami; dla kwasów octowego i propionowego równowaga następuje nadal całkowicie po upływie 12—16 godzin; dla kwasu mrówkowego — już po upływie 2 godzin. Również i bezwodniki kwasów organicznych reagują z wodą utlenioną, tworząc nadkwasy, w myśl równania.

$$R.CO.O.OC.R + H_2O_2 \longrightarrow R.CO.O_2H + R.CO.OH$$

Na skutek dodania drugiej cząsteczki H_2O_2 i większej ilości H_2SO_4 pod postacią katalizatora, tworzenie się nadkwasów odbywa się w dalszym ciągu. Przy destylacyi otrzymujemy destylaty, zawierające znaczne ilości nadkwasu. Z destylatów tych można otrzymać czyste nadkwasy drogą wymrażania i odcentryfugowywania. Nadkwasy posiadają jeszcze anomalje punktu topliwości kwasów alifatycznych, ale w mniejszym okresie.

Kwas nadoctowy otrzymuje się, działając ostrożnie jedną cząsteczką H_2O_2 (chłodząc mocno) na jedną cząsteczkę bezwodnika octowego wobec 1% H_2SO_4, i dodając następnie drugą cząsteczkę H_2O_2 i destyluje się pod ciśnieniem 10—20 *mm* w temp. 20—30°. Jest to przezroczysty płyn nadzwyczaj łatwo eksplodujący; eksploduje już wskutek nagrzewania na 110°; rozpuszcza się w wodzie, alkoholu, eterze i H_2SO_4; w rozcieńczonych wodnych roztworach przechowuje się dobrze. Kwasy i alkalja przyspieszają hydrolizę na kwas i H_2O_2; kwas nadoctowy posiada zapach gryzący; narusza korek, kauczuk, naskórek; utlenia anilinę i paratoluidynę ma odpowiednie związki nitrozowe; roztwory roli manganowych utlenia na kwas nadmanganowy.

Kwas nadpropionowy otrzymuje się w ten sam sposób, jak i kwas nadoctowy. Wybucha po przegrzaniu. Kwas nadmasłowy wybucha przy nogrzewania jeszcze słabiej, niż kwas nadpropionowy. Kwas nadmrówkowy otrzymano w roztworze 50% ym. W temperaturze pokojowej kwas ten rozkłada się szybko. W wodnych roztworach następuje bardzo szybko hydroliza. Bezwodnik kwasu borowego i octowego, o wzorze $B(O.COCH_3)_3$, reaguje z czystą wodą utlenioną (na zimno, poczem postawić należy na 14 godzin i destylować w próżni), tworząc ilościowo kwas nadoctowy. Keton reaguje również z H_2O_2, tworząc kwas nadoctowy, który wszakże reaguje dalej z ketonem, i powstaje w ten sposób nadtlenek dwuacetylu:

$$CH_2{=}CO + H_2O_2 \longrightarrow CH_3CO\ O_2H + CH_2{=}CO \longrightarrow CH_3CO.O_2CO.CH_3$$

st.

PRZEMYSŁ i HANDEL.

Rynek produktów chemicznych.

Ceny za produkty chemiczne w pierwszem półroczu 1912 roku wahały się w dość znacznych granicach. Główną przyczyną tego był strejk robotników angielskich w kopalniach węgla—strejk, który spowodował podwyższenie wartości węgla, podwyższenie frachtów i, co za tym idzie, spowodował podwyższenie cen za materjały surowe jak np. saletra chilijska i ruda siarkowa.

Obfite i bogate urodzaje w większości guberni Rosji i wielkie zapotrzebowanie manufaktury na jarmarku w Niżnim-Nowgorodzie, prawdopodobnie, odbiją się na rynku produktów chemicznych w sensie zwiększonego zapotrzebowania i stałości cen. W ten sposób rezultaty przemysłu chemicznego w roku bieżącym mogą okazać się tak sprzyjające rozwojowi, jak i w roku zeszłym.

Kwas azotowy: pomimo, że dotychczas nie została podniesiona cena tegoż, stać się to może w niedalekiej przyszłości, z racji podrożenia saletry.

Boraks krystaliczny, wraz z podwyższeniem cen za materjały surowe i cena tegoż nieco wyższa.

Biel ołowiana, jak w Rosji, tak i na rynku Hamburskim podniosły się ceny dzięki podrożeniu ołowiu. Tę samą tendencję wykazują ceny za cynk, lecz, pomimo to, ceny za biel cynkową nie uległy zmianie, a nawet w Hamburgu spadły.

Glinka zwykła i czysta; popyt zwiększony; cena podniosła się.

Chlorek wapnia; cena bez zmiany. Do liczby fabryk preparujących chlorek wapnia, przyłączyło się Towarzystwo Donieckich fabryk szkła.

Żółty cyanek potasowy znacznie podniósł się w cenie, dzięki ożywionemu popytowi i nieprawidłowości w dowozie, czego przyczyną był strejk w Angli. Podczas strejku tego zapasy cyanku żółtego w Rosji i w Niemczech ogromnie się zmniejszyły. Ceny za produkt ten w Moskwie doszły do 18 rb. za pud. Dzięki tym samym okolicznościom ceny za cyanek czerwony też podniosły się, lecz nie do tego stopnia.

Kwas karbolowy; zapotrzebowanie dostateczne; odczuwa się brak towaru; ceny podniesione.

Siarczan miedziowy. Ceny wyższe, wskutek drożyzny na

miedź; zniżenia się ich oczekiwać trudno, gdyż zapasów mało i przewidywane są wielkie obroty na jarmarku w Nowgorodzie.

Amonjak. Po długim okresie zniżkowym, ceny utrzymują się obecnie na jednej stopie. Wskutek zaprowadzonej w fabrykach metalurgicznych na południu Rosji koksowni, na rynek wypuszczono tak wielkie ilości amoniaku, ze po pokryciu zapotrzebowań miejscowych resztę wywożono za granicę; ceny więc spadły. W roku zeszłym natomiast produkcja fabryk metalurgicznych na południu nie była tak wielką, jak dawniej; ceny więc na amoniak normować się poczynają.

Saletra Chilijska zdrożała, na co wpłynął strejk w Anglji, Z niżej podanej statystyki przywozu i zapasów saletry 31 lipca r. b., widać, że i obecnie, z nastaniem prawidłowego transportu zapasy nie dosięgły rozmiarów takich, jak w roku zeszłym.

	1912 r.	*1911 r.*
Przywiez. do Europy w lipcu	72,000 ton metr.	58,000 ton metr.
„ od 1 stycz. do 31 lipca	1,151,000 „	1,357,000 „
Zapasy w Europie 31 lipca	93,000 „	130,000 „
W drodze do Europy 31 lipca	288,600 „	323,000 „

Zapotrzebowanie na saletrę zwiększa się z każdym rokiem, ponieważ Niemcy i Francja wielkie ilości jej zużywają do celów gospodarczych. Do Rosji przywóz zwiększa się co rok i w roku bież. według danych statystyki celnej przywieziono o 40% więcej, niż w r. ub. Przyjmując to wszystko pod uwagę, należy się spodziewać podwyższenia cen za saletrę.

Sól glauberska; zapotrzebowanie z fabryk szkła do tego stopnia wzrosło, że okazała się potrzeba przywozu z zagranicy, co nie miało miejsca już oddawna. Zwiększone zapotrzebowanie soli glauberskiej było przyczyną prób wydobywania jej z gorzkich jezior w obszarze Kubańskim. Na przeszkodzie rozwojowi przemysłu tego stoi wymaganie kolei żelaznych, że sól tę należy przewozić tylko w workach, co podnosi cenę soli o 10%.

Superfosfaty. Popyt na superfosfaty w r. b. był znaczny; sprzedawano je, pomimo strejku w Anglji, po cenach zeszłorocznych. W ciągu pierwszych 5-u miesięcy r. b. przywieziono o 50% więcej superfosfatu niż w r. zeszłym. W Rosji powstały dwie nowe fabryki, z których jedna już funkcjonuje. Wobec tego, najprawdopodobniejszą liczbą w roku bież. produkcji będzie około 10 miljonów pudów, przywóz około 8 mil pud. Podniesienie cen nie jest spodziewane.

Kwas siarkowy nieco podniósł się w cenie dzięki podwyższeniu cen materjałów surowych, frachtów i węgla.

Tanina dotychczas utrzymuje się w cenie poprzedniej.

Na rynku Hamburskim podniesienie cen na biel ołowianą. spowodowane jest podwyższeniem cen na ołów.

Cena saletry chilijskiej trzyma się na poprzednim wysokim poziomie. Podobno w północnym obszarze rzeczypospolitej Chilijskiej założyć mają 16 nowych fabryk saletry i budowa ich została rozpoczętą. W zakładach ma być zajętych 6000 robotników, a produkcja fabryk tych ma wynosić 1,000,000 centnarów hiszpańskich.

Poniższa tabelka statystyczna wykazuje ceny produktów chemicznych na rynkach Petersburskim i Hamburskim do dnia 15 września 1912 r.

Ceny w kopiejkach za pud.

Produkty chemiczne	Petersburg			Hamburg		
	1/IX 1912	15/IV 1912	18/VII 1911	1/IX 1912	15/IV 1912	15/VII 1911
Sól anilinowa	1165	1165	1335	670—685	670—685	728—745
Kwas azotowy 40°Be.	375—420	375—420	300—320	242—274	250—270	240—265
Kwas borny	715—740	725—740	—	384—400	390—410	375—390
Boraks krystaliczny	450-500	440—480	440—480	260—275	265—280	245—255
Biel ołowiana	450—475	400—430	380-500	375—385	342—350	290—310
„ cynkowa	560—580	560—580	525-540	425—465	445—485	430—470
Siarczan glinu techn.	75—85	70—80	70—80	45—50	45—50	—
„ glinu czysty	105—120	110—115	110—115	90—105	92—107	—
Chlorek wapnia	170—215	170—215	—	85—100	85—100	100—118
Cjanek potasu żółty	1400—1425	1100—1125	1000—1025	680—700	647—662	585-615
„ „ czerwony	2300	2200	2200	1520—1680	1540—1690	1515—1650
Kwas karbolowy 50—55°	195—210	185—200	—	190—200	—	—
Ałun potasowy	120—125	120—125	115—120	100—115	92	90—92
Siarczan żelaza	53—60	50—55	53—60	45—53	46—53	48
„ miedzi	500—515	500—510	425—450	395—410	362—377	295
Amonjak 0,910 techn.	270—310	250—260	260—300	275—290	277—293	235—255
Potaż	225—245	200—240	200—250	295—320	300—325	255—295
Saletra chilijska	185—190	175—180	170—175	100—165	166	—
Soda amoniakalna	125	125	130	65—73	65—73	73—95
Soda kaustyczna	265	265	265	120—135	123—138	150
Kwas solny techn. 21°	65—70	65—70	65—70	48—50	50—55	50
Sól Bertholeta	925	900—910	900—910	560-580	516	535—565
Kamień winny	2450—2500	2450—2500	2450	1590-1630	1350—1385	1515—1665
Sól glauberska	65—70	65—70	55—65	40—45	35—45	—
Superfosfat. 15/16%	50—55	50—55	55—55	30—32	30—32	40
Kwiat siarczany	150—160	150—160	150—160	120	100—125	115—135
Kwas siarkowy 66°	95—100	85—95	85-95	55—60	55—60	65
Tanina	2600—2700	2600—2700	2250—2450	2460—2600	2460—2600	2125—2460
Eter. 0.725	935—1010	960—1010	775—800	—	800-850	720—755

Na Zjeździe przedstawicieli dróg żelaznych w r. b ma mieć miejsce skontrolowanie obowiązujących taryf kolejowych na przedmioty 66-ej grupy, dotyczącej farb i przetworów chemicznych. *m.*

WIADOMOŚCI DROBNE.

Produkcja azbestu na Uralu. Ural zajmuje miejsce bezpośrednie po Kanadzie pod względem ilości azbestu, jaką tam rocznie otrzymują. Azbest uralski jest nieco sztywniejszy od kanadyjskiego, to też dłuższe jego włókna można doskonale przetykać z kanadyjskiemi na tkaniny, krótsze natomiast nadają się wybornie na wyrób dachówek eternitowych, które zastępują dachówki łupkowe. W tem zastosowaniu azbest uralski nie może być zastąpiony przez kanadyjski. Ilość azbestu, otrzymana na Uralu w r. 1911, znacznie przewyższa lata poprzednie—ogółem otrzymano 948 tys. pud. Produkcja azbestu wzrosła jak następuje:

1907	543 tys. pud.
1908	663 "
1909	814 "
1910	678 "
1911	948 ".

Wszystkie kopalnie azbestu znajdują się w okręgu Ekaterynburskim, w odległości 40 wiorst od stacji Bażenowo, do której dostawiają surowy produkt końmi. Azbest idzie przez porty Petersburg lub Rewel morzem za granicę. Głównymi odbiorcami są Niemcy.

Stan obecny przemysłu sodowego. Przemysł sodowy od 10—12 lat porobił takie postępy, że zupełnie usunął potrzebę dowozu sody zagranicznej. W ciągu lat 7-iu produkcja sody kalcynowanej wzrosła z 3,0 do 5,4 mil. pudów, sody kaustycznej w ciągu 4-ch lat—z 2,5 do 3 mil. pud., dwuwęglan sodu wreszcie w ciągu lat 7-iu wykazuje wzrost ze 170 do 326 sys. pudów. Tak więc wzrost produkcji różnych związków sodowych wynosi, 75%, 20% i 90%. Cena sody kalcynowanej niezbyt się obniża, w r. 1900—1902 wynosiła rb. 1,24 za pud, w r. 1903—1910 spadła do rb. 1,23, na r. 1912 oznaczona została na rb. 1,20. Cena sody kaustycznej, która w r. 1911 wynosiła rb. 2,52, obecnie obniżona została do rb. 2,47, wraz z opakowaniem i dostawą na miejsce przeznaczenia. Koszt opakowania wynosi 8—10 kop. za pud, dostawa 30 do 33 kop., dla sody kaustycznej 34 kop. za pud, dostawa do Królestwa Polskiego sody kalcynowanej wynosi 33, kaustycznej 40 kop. za pud.

Przemysł fosforytowy na Podolu zaczął silnie upadać. Dawniej dostarczał on wysokiej wartości fosforytów fabrykom superfosfatu w Winnicy i Mohylowie, obecnie zaś fabryki muszą kupować dla przeróbk i fosforyty zagraniczne. W r. 1910 obiedwie te fabryki przerobiły 1 milion fosforytów podolskich, w zeszłym zaś—już tylko 633 tys. pud.

Bilans Tow. akc. L. Grohman w Łodzi. W roku 1911 Towarzystwo osiągnęło 345,963 rb. zysku, z którego odliczono na kapitał zapasowy 17,298 rb., na umorzenia 150,000 rb., na dywidendę 150,000 rb. (5 proc.), na wynagrodzenia członków zarządu 25,000 rb

Stan czynny bilansu w dniu zamknięcia rachunków wynosił 11,966,777 rb.

Stan bierny bilansu obejmował pozycje następujące: kapitał zakładowy 5,000,000 rb., kapitał zapasowy 249,695 rb., fundusz umorzeniowy 2,565 288 rb., obligacje 1,052,500 rb., wierzyciele 2,945,032 rb., dywidenda 150,000 rb., pozostałość na 1912 rok 3,662 rb.

Pośpieszna poczta elektryczna. Londyn ma otrzymać w najbliższym czasie nową pocztę elektryczną, wysyłającą 30 tys. listów na godzinę. Plany tej poczty opracował główny inżynier Pneumatic Tube and Transport Comp. K. E. Stuart według wzorów amerykańskich. Nowa poczta pośpieszna będzie posiadała z małymi wyjątkami, linie nadziemne. Zamiast cienkich przewodów stosowane są rury o znacznej średnicy. Cylindryczne wagoniki, zaopatrzone w oddzielne silniki, będą łączone w pociągi. Wagoniki, dochodzące do stacyi, sygnalizują same o swem przybyciu urzędnikowi pocztowemu, który wyjmuje z niego listy.

Nowe nitki do lamp żarowych. Wychodząc z założenia, że nitka w kształcie rurki posiada większą powierzchnię świecącą, zawierając stosunkowo mniej drogiego materjału, niż nitka pełna, zaczęto w Ameryce produkować lampki żarowe z rurkowemi nitkami metalowemi. W tym celu nitki, otrzymane np. z amalgamatu wolframu (z domieszką kadmu), rozwalcowują się w paski, które potem zwija się w rurki, przeciągając je przez odpowiednie otwory. Rurki poddaje się w próżni działaniu prądu elektrycznego: rtęć i kadm ulatniają się, zostaje nitka rurkowata z czystego wolframu. Znaczna powierzchnia nitki rurkowatej ułatwia również wyparowywanie części lotnych.

Stosowanie gazu z pieców koksowych do oświetlenia. W zagłębiu reńsko-westfalijskiem duże postępy czyni w ostatnich latach stosowanie gazu koksowego do oświetlenia: daje się to zauważyć zwłaszcza w okręgach Bochum, Essen i Duisburg. Przed 5 laty wytwórczość roczna gazu zużywanego do oświetlenia wynosiła około 2 do 3 mil. m^3; obecny wzrost przedstawiają następujące liczby:

Rok 1908	12 mil. m^3
" 1909	25,3 "
" 1910	43 "
" 1911	85,8 "

Na rozwój ten wpłynęła ożywiona działalność towarzystw górniczych Kruppa, Gelsenkirchen i Deutscher Kaiser. Liczby te zwiększą się w najbliższej przyszłości, gdyż towarzystwo elektryczności w Essen przystąpiło do budowy przewodów, przesyłających gaz koksowy na znaczne odległości. Ma to być pierwsze, obmyślone na szeroką skalę przedsiębiorstwo zaopatrywania całego okręgu w gaz świetlny.

Wytwarzanie tlenu i wodoru za pomocą elektrolizy. Wytwarzanie tlenu sposobem elektrolitycznym według Schuckerta znajduje w Niemczech coraz większe zastosowanie. Elektrolizatory, dostarczające 100 m^3 tlenu na godzinę dziś nie są rzadkością i można twierdzić. że ilość tlenu, wytwarzanego tą metodą, wzrastać będzie z powodu prostoty fabrykacji, nie wypierając tlenu, wytwarzanego z powietrra, oba te sposoby wytwarzania bowiem znajdują zastosowanie, zależnie od warunków miejscowych.

Tam, gdzie mamy zasoby taniej energji elektrycznej, np. w fabrykach naczyń kuchennych w nocy, gdy fabryka jest nieczynna, możemy wytwarzać tlen i wodór do spalania; w ten sam sposób możemy użyć energję elektryczną w każdej elektrowni, przy prostej obsłudze, jakiej wymaga ten sposób wytwarzania. Dodać należy, że urządzenie aparatu rektyfikacyjnego wraz z maszynkmi, zgęszczającemi powietrze, jest droższe od kompletnego urządzenia elektrolizatora wraz z aparatami oczyszczającymi i susznikiem.

Handel zagraniczny Anglji. Dane statystyczne o handlu zagranicznym Anglji w okresie pierwszych pięciu miesięcy r. b. wykazują że handel ten jeszcze ponosi skutki niedawnych strajków. Wartość przywozu towarów w okresie omawianym r. b. podniosła się zaledwie o 20,3 mil. w porównaniu z przywozem za ten sam czas r. 1911; wzrost zaś wywozu wyraża się tylko cyfrą 8,9 mil. W okresie strajku węglowego przywóz powrócił prawie do norm. z roku 1910. Wywóz w marcu i kwietniu spadł, a drobna zwyżka wywozu majowego nie mogła odrobić strat. Najpoważniejsze rubryki wywozu angielskiego wykazują spadek, a mianowicie: tkaniny bawełniane z $43,_1$ mil. w r. 1911 za $41,^9$ mil. Ł; żelazo i stal w półwyrobach i wyrobach (bez maszyn) z 18,6 za 18,1 mil. Ł.

Handel zagraniczny Niemiec w okresie pięciu miesięcy r. b. wykazuje wzrost zarówno wywozu, jak i przywozu.

Wzrost przywozu jest w znacznym stopniu wynikiem nieurodzaju z r. 1911, gdyż wzmógł się w pierwszym rzędzie przywóz płodów rolnych (+200 mil. mr.) i wytworów przemysłu rolniczego przetwórczego (cukru). Wzrost przywozu rudy żelaznej (+23 mil. mr.) uwarunkowany jest wciąż trwającem ożywieniem w przemyśle. Bezrobocie węglowe w Anglji pociągnęło za sobą niebywały wzrost wywozu opału mineralnego z Niemiec (+51 mil. mr.). Wywieziono ogółem opału mineralnego za 248 mil. mr., a przywieziono tylko za 84 mil. mr.

Znacznie wzrósł wywóz produktów trzech najgłówniejszych gałęzi przemysłu niemieckiego, a mianowicie: chemicznego (+24 mil. mr.), tkackiego (+6 mil. mr.) i metalurgicznego (+89 mil. mr.).

Krajowy Związek producentów ropy w Galicji. W dniu 8 lipca odbyło się we Lwowie zebranie doroczne członków krajowego związku producentów ropy.

Przewodniczący wskazał na tendencję obecnego rozwoju w przemyśle naftowym: na spadającą produkcję z jednej, i zmniejszający się wywóz z drugiej strony i podkreślił potrzebę i konieczność zwartej organizacji producentów surowca pomimo spadku produkcji. Obszerne sprawozdanie o sytuacji zarówno w przemyśle rafineryjnym i rurociągowym złożył dyrektor dr. Wasserberger. Charakteryzują okres sprawozdawczy głównie dwa zjawiska: jedno przyrodnicze—utrzymywanie się produkcji na obniżonym poziomie około 9,000 cystern miesięcznie od lata roku 1911; powtóre pod względem gospodarczym—nadzwyczajnie silna, niebywała koncentracja w przemyśle surowcowym, połączona ze skombinowaniem przedsiębiorstw kopalnianych z rafinerjami i rurociągami (znana fuzja kopalń koncernu Premier Oil Pipeline, rafinerji Austrja, Mährisch-Schonberg, Trzebinia i Peczeniżyn z rurociągami towarzystwa Amalgameted).

Wyznaczono 8 proc. dywidendę za okres 1911/12 r.

Produkcja miedzi w Rosji w ostatnich latach, mianowicie od r. 1907, rozwija się ciągle, dochodząc w r. 1911 do przeszło 1,56 mil. pudów, co w porównaniu z produkcją w r. 1906 stanowi przyrost o 148,5%, a porównaniu z produkcją z r. 1907—o około 77%. Nic też dziwnego, że przy takim rozwoju wytwórczości miedzi, przywóz miedzi z zagranicy zmniejszył się: w roku 1906 przywieziono 803,000 pudów, w roku 1909—213,000 pud., w r. 1910—399000 i w r. 1911—477,000 pudów. W ciągu pięciu miesięcy r. 1912 przywieziono 138000 pudów miedzi. Większy przywóz miedzi w ostatnich latach wynika ze wzmożonej konsumcji, której zaspokoić nie mogły kopalnie krajowe. Miedź przychodząca z zagranicy jest przeważnie elektrolityczna. Elektroliza miedzi w Rosji zaczęła się dopiero w r. 1907. Obecnie zakłady etektrolizy miedzi będą dawały około 700,000 pudów miedzi elektrolitycznej.

Największe ilości miedzi dostarczają kopalnie na Uralu (50,2% ogólnej produkcji), i na Kaukazie (31,5%).

Przemysł miedziany rosyjski jest w rękach tow. akc. „Miedź“: 19,3% ogólnej produkcji dają przedsiębiorstwa należące do tej organizacji, 17,4% - dają zakłady, które sprzedały swą miedź tow., 23,6%—dają kontrahenci towarzystwa. Wreszcie 9,7% ogólnej produkcji dają „outsider“-owie, t. j. zupełnie samodzielne przedsiębiorstwa.

Huty Królestwa Polskiego, wchodząc w skład syndykatu „Prodameta“ w 1910/11 roku wysłały: żelaza 10,637,498 pud. blachy 2,118,267 pud., bandaży i osi 828,678 pudów.

Ilości te dzielą się jak następuje:

	do Cesarstwa		do Królestwa	
	pudów	%	pudów	%
Żelaza	4,574,953	43,0	6,032,544	57,0
Blachy	849,856	40,1	1,268,411	59,9
Bandaży i osi	684,793	82,6	143,885	17,4

Zapotrzebowanie Królestwa Polskiego, pokryte przez Syndykat „Prodameta“ w r. 1910/11, stanowiło w pudach:

Żelaza	6,390,380
Blachy	1,313,034
Bandaży i osi	143,053

W ten sposób huty Królestwa Polskiego pokryły zapotrzebowania miejscowe w żelazie w stosunku 94,9%, w blasze 96,6%, w bandażach i osiach 99,9%, a pozatem znaczne ilości wyekspedjowały do Cesarstwa.

Kolej żelazna przez Persję. W Paryżu zaregestrowane zostało „Tow. badań przedwstępnych dla budowy kolei przez Persję“, która to kolej ma połączyć sieci dróg żelaznych rosyjskich i indyjskich. W towarzystwie tem istnieją trzy grupy: 1) francuska—z Banque de Paris et de Pays Bas na czele, 2) angielska—z bankiem br. Baring na czele i 3) rosyjska—która obejmuje główne banki petersburskie i kilka prowincjonalnych Na odbytem niedawno zebraniu dyrektorów towarzystwa wybrano komisję, która ma się znosić z rządami państw zainteresowanych i uzyskać koncesję od Persji na budowę kolei. Każda z trzech grup finansowych ma po 8 dyrektorów. Rosyjską grupę reprezentują pp.: A. Chomiakow, A. Bunge, E. D. Lwow, A. F. Muchin, A. I. Putiłow, A. I. Wyszniegradzki, E. Dymsza i A. I. Zwiegincew. Oprócz dyrektorów funkcjonuje zarząd bezpośredni z 9 osób, po 3 od każdej grupy. Grupę rosyjską w zarządzie reprezentują pp.: N. Gukasow, N. Rafałowicz i Rutkowski.

Przemysł platynowy na Uralu w r. 1911. Wskutek wysokich cen platyny produkcja „białego złota“ na Uralu rozwija się stale. W roku 1911 wydobyto platyny 342 p. 39 f. 91 zoł. (=5,737 klgr.), czyli o 20 pudów (32,7 klgr.) więcej niż w r. 1910. W ostatniem dziesięcioleciu wydobywanie platyny na Uralu było następujące:

Rok	pudów	funt.	Rok	pudów	funt.
1902	374	23	1907	328	33
1903	366	35	1908	298	4
1904	306	9	1909	312	21
1905	319	32	1910	334	23
1906	352	29	1911	342	36

W ciągu zatem lat 10 wydobyto na Uralu 3337½ pudów (54,65 tonn).

Wzorzec radjum. Zebrana w ostatnich czasach w Paryżu komisja międzynarodowa dla oznaczenia międzynarodowego wzorca radium, akceptowała wzorzec, zaproponowany przez p. Curie-Skłodowską i przez nią wykonany: zawiera on 22 *mg* chlorku radowego zamkniętego w rurce szklanej. Komisja prosiła biuro międzynarodowe miar i wag, aby przechowywało ten wzorzec po wszystkie czasy. Wzorzec austrjacki, który zawiera 31 *mg* radium, uważać należy za wzorzec rezerwowy, będzie on przechowywany w Wiedniu.

Produkcja ropy w r. 1911. W r. 1911 produkcja rumuńska przewyższyła galicyjską. Od r. 1904 do r. 1910 podniosła się produkcja galicyjska z 8,27 na 17,63 milion. *q*, rumuńska z 5,04 na 13,54 milionów. W r. 1911 spadła produkcja galicyjska na 14,58 milionów, a rumuńska podniosła się do 15,44 milionów *q*.

Także Indje holenderskie przerosły Galicję, gdyż wydały w r. 1911—15,95 mil. *q*, zatem także nieco więcej niż Rumunia.

Produkcja Stanów Zjedn, Am. Półn. wzmaga się stale w roku 1911 wynosiła okrągło 285 mil. *q*, o 10 mil. *q* więcej, niż w roku poprzednim, a 130 mil. więcej, niż w r. 1904.

Wytwórczość rosyjska wynosiła w r. 1904 dwie trzecie produkcji amerykańskiej, t. j. 105 mil. *q*, w r. 1907 spadła do 84, w r. 1910 podniosła się do 95, a w r. 1911 spadła do 90 mil. *q*, a więc do niespełna jednej trzeciej produkcji amerykańskiej.

Produkcja ogólna ropy wyniosła w r. 1911—445 mil. *q*, a w r. 1904—288 mil.

Bilans Tow. akc. fabryki portland cementu „Łazy" w Łazach. W roku 1911 Towarzystwo osiągnęło 171,742 rubli zysku, z którego odliczono: na kapitały: zapasowy 6,007 rubli i rezerwowy 36,000 rb., na umorzenia 51,625 rb., na dywidendę 45,000 rb., na podatki 18,565 rb., na wynagrodzenia 13,706 rb.

Stan czynny bilansu w dniu zamknięcia rachunków wynosił 1,230,871 rb.

Stan bierny bilansu obejmował pozycje następujące: kapitał zakładowy 562,500 rb., kapitał zapasowy 18 000 rb., fundusz umorzeniowy 194,117 rb., dywidenda 792 rb., fundusz karny 56 rb., depozyty 227,500 rb., wierzyciele 55,549 rb., zysk pozostały z 1910 roku 615 rb. zysk 171,742 rb.

Dochody przemysłu cementowego w Niemczech. Od stycznia do końca czerwca r. b. opublikowało bilanse swe 65 towarzystw akcyjnych w Niemczech, zajętych przemysłem cementowym. Kapitał towarzystw tych wynosił w 1910 r.—140,24 milj. marek, podczas gdy w r. 1911 wynosił on 141,01 milj. marek. Akcjonarjusze otrzymali w 1910 roku—6,06 milj. marek, podczas gdy w roku ubiegłym otrzymali oni 8,06 milj. marek. Dochód więc wynosił od 4,3—5,7%. Wywóz cementu zagranicę jest dość znaczny. W pierwszem półroczu r. b. wywieziono zagranicę z Niemiec 5,56 milj. centnarów podwójnych cementu portlandzkiego, podczas gdy w tym samym okresie czasu r. ub. wywieziono tylko 4,55 milj. centnarów podwójn. Przywóz cementu do Niemiec wzrósł również, a mianowicie w tym samym okresie czasu z 11,34 milj. centnarów podwójn. w r. 1911, na 11,61 milj. centnarów podwójnych w r. b.

WIADOMOŚCI BIEŻĄCE.

Dr. Ignacy Mościcki wynalazca nowego sposobu wydobywania azotu z powietrza, został mianowany profesorem chemii fizykalnej na politechnice lwowskiej.

Ministerjum handlu i przemysłu opracowuje dla IV-ej Dumy projekty następujących praw:

O towarzystwach akcyjnych, o izbach handlowo-przemysłowych, o budowie sieci elewatorów, o środkach walki z zanieczyszczaniem zboża.

Przywóz powrotny opakowań. Z dniem 1 (14) października r. b. wchodzą w życie nowe przepisy, co do powrotnego przewozu z zagranicy i Finlandji opakowań od wywiezionych z Rosji towarów. W myśl tych przepisów, przywozić będzie można bez cła, między innemi, następujące rodzaje opakowań: worki od cukru, cementu, ziarna i mąki; beczki po spirytusie, benzynie i kwasie siarczanym.

Syndykat aluminiowy. „Miuing Journal" donosi, że z inicjatywy tow. aluminiowego francuskiego utworzył się syndykat wszystkich wytwórców aluminium, który rozpocznie działalność z dniem 1 stycznia r. 1913.

Profesor chemji w uniwersytecie w Cambridge, Jones wraz z małżonką, którą zaślubił przed dwoma tygodniami, udał się w podróż poślubną w Alpy. Małżonkowie podczas wchodzenia na szczyt góry spadli i zabili się.

Jones był niedawno mianowany członkiem komisji dla ulepszania opału naftowego na okrętach floty angielskiej.

W Krasnojarsku w samem śródmieściu, nad brzegiem Jeniseju, robotnik odkrył wypadkowo bogate podkłady złota rodzimego.

Gorzelnię zamierza wybudować w Radwanicach koło Radziechowa zarząd dóbr hr. Dzieduszyckich, zaś fabrykę wódek i likierów zakłada w Przeworsku ks. Andrzej Lubomirski.

We Lwowie powstaje nowa rafinerja spirytusu, którą buduje p. Maurycy Sprecher, b. właśc. Tow. akc. fabr. spirytusu we Lwowie.

Organizują się następujące towarzystwa akcyjne: tow. akc. Częstochowskiej fabryki guzików, dawniej „Jan i Stanisław Grosmann", z kapitałem 360,000 rubli; Tow. akc. zakładów elektrotechnicznych Bron. Petscha w Warszawie. Kapitał zakładowy 400,000;

Tow. cukrowni i rafinerji w Stąwidłach pow. Czygiryńskiego, gub. kijowskiej. Kapitał zakładowy tow. 600,000 rb.

Tow. z kapitałem 800,000 rb. w celu budowy dwu cukrowni i jednej rafinerji w majątku J. T. Nikolonki w Kubańskiej Obłasti, koło stacji dr. żel. Władykaukaskiej-Gulkiewicze;

Tow. udziałowe w celu kupna od W. F. Rusieckiego cukrowni Gieorgiewsk w pow. Dmitrjewskim gub. Kurskiej; towarzystwo ma zamiar postawić tam rafinerję i eksploatować obie fabryki. Kapitał zakładowy rb. 800,000.

Tow. akc. cukrowni „Częstocice" zamierza powiększyć kapitał zakładowy z 1 mil. do 1,600,000 rb.

Tow. akc. fabryki wyrobów chemicznych „Praga" zamierza: 1) powiększyć kapitał do 600,000 rb. 2) obniżyć cenę nominalną akcji ze 125 do 100 rb.

Nekrologja.

S p. Felicjan Przyszychowski. D. 13 b. m. rozstał się z tym światem, zmarły w 57 roku życia, ś. p. Felicjan Przyszychowski, inżynier chemik.

S. p. Przyszychowski ukończył politechnikę w Rydze w r. 1883, poczem osiadł w Warszawie i poświęcił się garbarstwu. Opracowywał podręczniki fachowe dla garbarzy, tworząc dla tego działu przemysłu terminologję polską i wydając w tym celu specjalny słownik ze spolszczeniem nazw cudzoziemskich, w garbarstwie używanych. Przez czas dłuższy należał też do prezydjum sekcji rzemieślniczej warsz. oddziału Tow. popierania przemysłu i handlu.

Niezależnie od gorliwej i owocnej pracy na powyższych polach, ś. p. Przyszychowski, gorącem sercem odczuwając niedolę bliźnich, niósł w ofierze maluczkim swą pracę i niezmordowane swe zabiegi, jako nader czynny członek warsz. Tow. dobroczynności oraz innych instytucji filantropijnych.

W ostatnich czasach pracował ś. p. Przyszychowski w garbarni braci Pfeiffer. Chorował na serce.

Ś. p. Michał Bojarski. W d. 11 b. m. przeniósł się do wieczności ś. p. Michał Bojarski, inż. technolog wychowaniec b. szkoły głównej.

Zmarły, po przekształceniu tej uczelni, w której studjował nauki matematyczne, przeniósł się na dalsze studja na wydział chemiczny instytutu technologicznego w Petersburgu, który ukończył chlubnie ze stopniem inż. technologa.

Po ukończeniu studjów wyższych ś. p. Michał Bojarski pracował jako urzędnik w departamencie celnym ministerjum skarbu, pragnąc jednak siły swe i wiedzę gruntowną zużytkować w kraju, wkrótce opuścił służbę państwową i przeniósł się do Warszawy i objął stanowisko naczelnika działu ogniowego w Tow. ubezp. „Rosja".

Zmarły odznaczał się prawym charekterem, wysokiem poczuciem obowiązków, dobrocią serca, współczującą każdej niedoli ludzkiej, co jednało mu powszechny szacunek i sympatję.

Redaktor i wydawca Dr. Stanisław Weil. Druk A. Thiella, Grzybowska 43.